

H Zimmermann

Freiburg a.Br. 1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545301_0015

ENTWICKLUNG EINER OPTISCHEN ZONENHEIZANLAGE
UND VORBEREITUNG VON KRISTALLISATIONSEXPERIMENTEN
FÜR DAS EUROPÄISCHE RAUMLABOR SPACELAB

D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Geowissenschaftlichen Fakultät
der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br.



vorgelegt von

Harald Zimmermann

aus Illertissen

1978



Dekan:

Professor Dr.

Referent:

Professor Dr. R. Nitsche

Koreferent:

Univ. Doz. Dr. D. Siebert

22. Juni 1978

Tag der Beschlußfassung der Fakultätskonferenz:.....

Die wesentlichen Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht in:

Abschlußbericht BMFT RV21-B6/74-KA-5ORFT 1072/WRT 1073

Teil I : 1976

Teil II: 1978

Professor R. Nitsche danke ich für die Überlassung des Themas und den allzeit großen Freiraum zur Realisierung der Arbeiten.

Herrn H. Schlatterer sei für seine stete Bereitschaft zum Mitdenken und sorgfältige und rasche Durchführung aller mechanischen Arbeiten gedankt.

Herr N. Schillinger hat nicht nur die Experimente zur Gaszonenzüchtung mit großer Umsicht durchgeführt, sondern auch durch zahlreiche Vorschläge an ihrer Gestaltung mitgewirkt.

Ohne die langen und häufigen Diskussionen mit Herrn R. Diehl wäre die Einarbeitung in das Gebiet der Gleichgewichtsberechnungen wohl sehr erschwert gewesen.

Herrn Kuniya verdanke ich die Dampfdruckwerte von ZnJ_2 .

Die Mitarbeiter des Rechenzentrums haben durch ihre Hilfsbereitschaft und die prompte Erledigung der Arbeiten wesentlich zum Ergebnis beigetragen.

Allen Kolleginnen und Kollegen sei für die ständige Hilfsbereitschaft und das gute Klima im Institut gedankt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1 Einführung	4
2 Kristallzüchtung unter Schwerelosigkeit, Erwartungen, Möglichkeiten, Grenzen	5
2.1 Dotierstoff- bzw. Zusammensetzungsinhomogenitäten (Segregationseffekte, striations)	7
2.2 Versetzungen	8
2.3 Wachstumsinstabilitäten aufgrund konstitutioneller Unterkühlung bei heterogenen Systemen	8
2.4 Parasitäre Keime	9
2.5 Verunreinigungen	9
2.6 Grenzen	10
3 Im SPACELAB günstige Züchtungsverfahren	12
3.1 Auf der Erde gebräuchliche Züchtungsverfahren	12
3.1.1 Czochralski-Verfahren	12
3.1.2 Bridgman-Verfahren	14
3.1.3 Zonenschmelzen	16
3.1.4 Travelling heater, travelling solvent (THM, TSM)-Verfahren	17
3.1.5 Züchtung aus der Gasphase, offene Systeme	18
3.1.6 Züchtung aus der Gasphase, geschlossene Systeme	19
3.2 Eignung der Zonenmethoden für die Kristallzüchtung unter Og	20
3.3 Zonenheizung	21
3.3.1 Widerstandsheizung	21
3.3.2 Hochfrequenz-Heizung	22
3.3.3 Elektronenstrahlheizung	22
3.3.4 Laser-Heizung	23

3.3.5	Heizung durch Lampen	23
3.3.6	Focussierung durch Linsen	26
3.3.7	Focussierung durch Parabolspiegel	26
3.3.8	Focussierung durch Ellipsoidspiegel	27
3.3.9	Ringheizer mit zylindrischem Ellipsoidspiegel	28
4	Aufgabenstellung	29
4.1	Definition aussageträchtiger Systeme (Substanz und Methode) für SPACELAB-Experimente	30
4.2	Kenntnis und Beherrschung der Parameter, die das strömungsmechanische Verhalten beherrschen	31
4.3	Entwicklung und Bau einer geeigneten optischen Zonenheizung	32
4.4	Entwicklung und Bau der nötigen Zieh- und Drehmechanik	33
4.5	Konzeption und Zusammenstellung der erforderlichen Meß- und Regeleinrichtungen	33
5	Ausgewählte Systeme	34
5.1	Schmelz-Zonenzüchtung	34
5.2	Lösungs-Zonenzüchtung	35
5.3	Sublimations-Zonenzüchtung	36
5.4	Gastransport-Zonenzüchtung	36
6	Optische Zonenheizung mit elliptischen Hohlspiegeln	37
6.1	Offene Anordnung	37
6.2	Geschlossene Anordnung	38
6.3	Rechnungen zur Heizung mit elliptischen Hohlspiegeln	41
6.4	Ergebnisse der Rechnungen	47
6.4.1	Einfluß der Spiegelgröße auf seine Focussierungseigenschaften	47
6.4.2	Einfluß des Achsenverhältnisses auf die Focussierungseigenschaften	49
6.4.3	Einflüsse der Spiegelgeometrie auf den erfaßten Raumwinkel	49
6.4.4	Symmetrie der Temperaturverteilung bei Einfach- und Doppelellipsoid-Anordnungen	51

6.4.5	Abhängigkeit der erreichbaren Temperaturen von der Reflektivität der Spiegel	55
6.4.6	Abhängigkeit der Temperaturverteilung von der Spiegelgeometrie	55
6.4.7	Abhängigkeit der Temperaturverteilung von der Wendelgröße-, Position und Orientierung	57
6.4.8	Abhängigkeit der Proben-temperatur vom Proben-radius	59
6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	59
6.6	Praktische Realisierung der Spiegelöfen	63
7	Vorbereitung des ZnS-Gaszonen-Züchtungsversuches	66
7.1	Allgemeines	66
7.2	Allgemeines zu Zinksulfid	70
7.3	Abschätzung der gasdynamischen Eigenschaften eines Gaszonen-Züchtungsexperiments	74
7.4	Abschätzung möglicher Effekte von Konvektionsinstabilitäten auf die Gitterperfektion von ZnS	78
7.5	Die Transporteigenschaften des Systems ZnS:Hal	81
7.5.1	Gleichgewichtsberechnungen nach der Minimierungsmethode	84
7.5.2	Berechnung der Transportraten nach Noläng und Richardson, die Flux-Funktion	87
7.5.3	Untersuchung des Systems nach der Methode von Faktor, Garrett und Heckingbottom	92
7.5.4	Auswahl des geeigneten Transportmittels	99
7.5.5	Möglichkeit von Wachstumsinstabilitäten aufgrund konstitutioneller Unterkühlung	108
7.6	Experimentelle Arbeiten	112
7.6.1	Präparative Vorarbeiten	112
7.6.2	Ergebnisse der Züchtungsexperimente	121
7.7	Diskussion und Ausblick	124
Anhang 1	Übersicht über wichtige hydrodynamische Kennzahlen	126
Anhang 2	Berechnung der Temperaturverteilung im Spiegelofen	127
	Kalkül	
	Flußdiagramm	
	FORTTRAN-Listing	

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ausarbeitung von Kristallzüchtungsexperimenten zur Durchführung im europäischen Raumlabor SPACELAB. Die Experimente sollen aufzeigen, ob von einer Kristallzüchtung im Weltraum Vorteile gegenüber einer Züchtung auf der Erde zu erwarten sind und welcher Art diese Vorteile sind. Fernziel des Projekts ist eine Antwort auf die Frage, ob eine industrielle Kristallzüchtung im Weltraum für bestimmte Materialien und Anwendungen sinnvoll sein kann oder nicht.

Vorteile für den Kristallisationsprozeß sind im SPACELAB nur durch die (weitgehende) Abwesenheit von Gravitationskräften zu erwarten. Im SPACELAB realisierbare Vakua sind entgegen ursprünglicher Ansichten keineswegs besser als auf der Erde routinemäßig erzielt^{*}es Hochvakuum. Andere Vorteile sind für die Kristallzüchtung nicht in Sicht.

Der Hauptvorteil der fehlenden Gravitation liegt im Fehlen auftriebsgetriebener Konvektionsströmungen. Konvektionsströmungen in der mobilen Phase (Schmelze, Lösung, Dampf etc.) sind bei der Kristallzüchtung nicht grundsätzlich unerwünscht, da sie eine gute Durchmischung der mobilen Phase unterstützen. Unerwünschte Effekte treten jedoch dann auf, wenn es zu Turbulenzen vor der wachsenden Kristallfront kommt.

Bei der Definition der Experimente war daher darauf zu achten, daß sie hinreichend empfindlich auf die An- und Abwesenheit von Gravitationskräften reagieren. Zum anderen war den Beschränkungen des SPACELAB hinsichtlich verfügbarer elektrischer Energie, Experimentierdauer und Volumen Rechnung zu tragen.

Die Überlegungen führten zur Auswahl eines Zonenschmelz-Experimentes an Silizium sowie der Züchtung von CdTe durch Sublimation und von ZnS durch chemischen Transport über

^{*} bedingt durch das Ausgasen der Komponenten des SPACELAB

kurze Gaszonen. Alle drei Experimente lassen sich prinzipiell in der gleichen Ziehanlage mit geeigneter Zonenheizung durchführen.

Bei der Ausarbeitung der Experimente zeigte sich, daß eine Zonenheizung, die sowohl den Anforderungen der Experimente als auch den Möglichkeiten des SPACELAB genügt, nicht existierte.

Dies führte zur Entwicklung einer optischen Zonenheizung mittels elliptischer Hohlspiegel.

Eine Zonenziehanlage mit optischer Heizung wurde bis zur Einsatzreife entwickelt. Zur Definition optimaler Ofenparameter wurden geeignete Simulationsprogramme geschrieben. Die so realisierte Spiegelheizanlage zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

1. Unerreicht hoher Wirkungsgrad,
2. einfache und robuste Konstruktion, geringes Gewicht und Volumen,
3. Temperaturen von mehr als 2300 K (2.000 °C) realisierbar,
4. gute Eignung für die ausgewählten Experimente,
5. Arbeiten unter Schutzgas oder im Vakuum möglich,
6. extrem geringe thermische Trägheit,
7. sehr gute Beobachtungsmöglichkeiten der Probe während des Experimentes.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich die Spiegelheizanlage auch für eine große Zahl von Versuchen anderer Experimentatoren. Die Spiegelheizanlage gehört inzwischen zur Standardausstattung des Raumlabor. Eine auf unserer Entwicklung basierende Ausführung wird von der Fa. Dornier für den Einsatz in der 1. Mission des SPACELAB gebaut.

Die Eignung der Anlage zur Züchtung versetzungsfreier Si-Einkristalle, zur Züchtung von CdTe-Einkristallen sowie für eine ganze Reihe von Versuchen anderer Experimentatoren wurde experimentell bestätigt.

Bezüglich des ZnS-Züchtungsexperimentes wurden lediglich Vorarbeiten geleistet. Um ein modellmäßiges Verständnis des Züchtungsvorganges zu erreichen, wurden thermodynamische und transportkinetische Berechnungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Rechnungen wurden neueste Programme zur Berechnung chemischer Gleichgewichte in Mehrphasensystemen mit vielen Komponenten an die Rechenanlage der Universität Freiburg angepaßt. Desgleichen ein Programm zur Auswertung der sogenannten Flux-Funktion zum Ermitteln von Transportraten. Mit Hilfe dieser Programme wurden optimale Transportmittel und Versuchsparameter bestimmt.

Der Einfluß der schwerkraftgetriebenen Konvektion wurde in Abhängigkeit von den variierbaren Versuchsparametern diskutiert.

Geeignete Präparationsverfahren zur Darstellung des Ausgangsmaterials und zur Präparation der Züchtungsampullen wurden erarbeitet. Erste Züchtungsversuche bestätigten die Ergebnisse der Rechnungen sowie die Eignung der Präparationsverfahren.

Die vorliegenden Arbeiten wurden im Rahmen des Projekts "Flüssig- und Gaszonenkristallisation unter Schwerelosigkeit" in der Zeit vom 01. April 1974 bis Oktober 1977 am Kristallographischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt. Das Projekt wurde aus Mitteln des BMFT im Rahmen des SPACELAB-Nutzungsprogramms finanziert.

Ziel dieses Projekts war die Entwicklung von Experimenten, die den Einfluß der Schwerelosigkeit auf den Kristallisationsprozess aufzeigen sollten. Im Verlauf der Arbeit zeigte es sich jedoch sehr bald, daß eine Züchtungsapparatur, die sowohl den Anforderungen der Experimente, als auch den besonderen Bedingungen an Bord des SPACELAB genügt, nicht existierte. Zusätzlich zu den Experimenten war also noch die dazu geeignete Apparatur zu entwickeln. Die dabei auftretenden Probleme ließen es manchmal schwerfallen, das eigentliche Ziel des Projekts nicht aus den Augen zu verlieren.

Die Arbeiten wurden zusammen mit Herrn Dipl. Phys. Achim Eyer durchgeführt. Sie wären sowohl wegen der Vielfalt als auch wegen der Menge der anfallenden Probleme in der zur Verfügung stehenden Zeit von einem allein nicht zu bewältigen gewesen. Eine klare Zuordnung der einzelnen Arbeitspakete ist in vielen Fällen nicht möglich. Alle schwierigen Fragen wurden zumindest gemeinsam erörtert. Folgende Zuordnung wird

jedoch der jeweiligen Interessenlage und den Schwerpunkten der Aktivitäten gerecht:

A. Eyer : technische Realisierung des Spiegelofens sowie der Mess- und Regelgeräte, Vorbereitung und Durchführung der Si-Schmelzzuchtexperimente.

H. Zimmermann : Rechnungen zum Spiegelofen, Vorbereitung und Durchführung der Gaszonenzuchtexperimente.

2 Kristallzüchtung unter Schwerelosigkeit, Erwartungen, Möglichkeiten, Grenzen

Bis in die dreißiger Jahre hinein fristete die Festkörperforschung ein kümmerliches, vom Makel der Unsauberkeit und Unreproduzierbarkeit behaftetes Dasein. Heute hingegen ist ihre zentrale Bedeutung für den Fortschritt auf nahezu allen Gebieten moderner Technologie nicht zu bestreiten. Auf der sicheren Beherrschung festkörperphysikalischer Effekte basieren ganze Industrien. Dieser Aufschwung wurde in dem Maße möglich, wie man lernte, Einkristalle mit reproduzierbaren Eigenschaften zu züchten.

Bei einigen Elementkristallen, insbesondere Silizium wird der Züchtungsvorgang heute nahezu perfekt beherrscht. Die Produktion versetzungsfreier Si-Einkristalle mit Verunreinigungskonzentrationen von weniger als 10^{-8} ist inzwischen Routine. Die Weltjahresproduktion von Si-Kristallen hatte bereits 1974 die 1000to Grenze über-

schritten (1), bei weiterhin steigender Tendenz. Schwierigkeiten bereitet hier noch das Problem der Dotierstoff-Inhomogenitäten (striations) sowie die Kondensation der unvermeidlichen Punktdefekte zu Versetzungsringen (swirls).

Bei der weitaus größten Zahl der Substanzen ist man jedoch von einer solchen Perfektion noch weit entfernt. Dies gilt durchaus auch für technisch interessante Substanzen wie III-V-Halbleiter, II-VI-Verbindungen, Titanate, Granate u. a.. Die wesentlichen Effekte, die die Züchtung von Einkristallen verhindern bzw. die Qualität der gezüchteten Kristalle mindern und sie im Grenzfall für eine Anwendung unbrauchbar machen sind:

- 2.1 Dotierstoff bzw. Zusammensetzungsinhomogenitäten (Segregationseffekte, striations)
- 2.2 Versetzungen
- 2.3 Wachstumsinstabilitäten auf Grund konstitutioneller Unterkühlung bei heterogenen Systemen
- 2.4 Parasitäre Keime
- 2.5 Verunreinigungen

auf andere Baufehler wie Punktdefekte, Fremdstoffeinschlüsse, Stapelfehler, Verzwilligungen u. a. soll nicht weiter eingegangen werden, da der Einfluß der Schwerkraft hier nur schwer abzuschätzen ist.

Zu 2.1.:

Schwankungen des Dotierstoffgehaltes bzw. der Zusammensetzung von Mischkristallen entstehen durch Fluktuationen der Wachstumsgeschwindigkeit beim Züchtungsprozess. Diese Fluktuationen entstehen durch Temperaturschwankungen an der Wachstumsfront während des Züchtungsvorganges. Temperaturschwankungen können äußere Ursachen haben wie Regelschwingungen oder Drehung des wachsenden Kristalls in einem unsymmetrischen Temperaturfeld. Sie werden aber auch durch Konvektionsinstabilitäten innerhalb der mobilen Phase (z. B. der Schmelze) hervorgerufen. Dotierstoffschwankungen in InSb-Kristallen wurden erstmals von Weiß (2) festgestellt und auf Konvektionsinstabilitäten zurückgeführt. Neuere, systematische Untersuchungen stammen z. B. von Jakeman und Hurle (3) sowie von Witt und Gatos (4) und Carruthers (5). Während sich die äußeren Ursachen zumindest im Prinzip eliminieren lassen, sind die Möglichkeiten zur Beherrschung der Konvektionsinstabilitäten meist gering. Bei der Czochralski-Züchtung von Si ist man z. B. bei einer Tiegelfüllhöhe von 5 cm und Temperaturgradienten im Tiegel von 10 K cm^{-1} mit einer Rayleigh-Zahl von 10^5 bereits im Bereich turbulenter Strömungen (6). In der Praxis werden diese Werte meist sogar noch überschritten. Mögliche Maßnahmen zur Verkleinerung der Rayleigh-Zahl sind: Verkleinerung der Höhe der mobilen Phase (z. B. der Tiegelfüllhöhe beim Czochralski-Verfahren), Anwendung stabilisierender Temperaturgradienten ("oben wärmer als unten") oder die Dämpfung der Strömungen durch äußere Magnetfelder. Da unter Schwerelosigkeit der Auftrieb als Quelle von Konvektionsströmungen entfällt, sind hier wesentlich günstigere Voraussetzungen zur Beherrschung von Dotierstoffschwankungen zu erwarten.

Diese Erwartungen wurden vor allem durch die SKYLAB-Experimente von Witt et. al. (7) überzeugend bestätigt.

Zu 2.2:

Versetzen entstehen, wenn im gewachsenen Kristall lokal die kritische Schubspannung überschritten wird. Dies kann durch mechanische Beanspruchung oder aber durch thermische Spannungen geschehen. Da allgemein die kritische Schubspannung mit steigender Temperatur abnimmt, genügen in der Nähe der Züchtungstemperatur oft schon sehr kleine Störungen, wie Temperaturfluktuationen oder auftreibende Schmutzteilchen, um Versetzungen auszulösen. Da unter Schwerelosigkeit mit der Auftriebskonvektion eine wesentliche Quelle turbulenter Strömungen entfällt, sind hier günstigere Voraussetzungen zur Züchtung versetzungsfreier oder versetzungsarmer Kristalle zu erwarten.

Zu 2.3:

Bei heterogenen Systemen (z. B. hoch dotierte Kristalle, Zucht aus Lösungen oder aus der Gasphase) kennt man das Problem des dendritischen Wachstums oder von Zellulärwachstum auf Grund von konstitutioneller Unterkühlung (8). Im Grenzfall kann der Effekt auch zur Bildung parasitärer Keime führen. Abhilfe läßt sich i. a. durch eine bessere Durchmischung der mobilen Phase (Rühren), durch langsamere Ziehgeschwindigkeit oder durch steilere Temperaturgradienten vor der Wachstumsfront schaffen. Unter Schwerelosigkeit entfällt der Rühreffekt der Auftriebskonvektion. Andererseits lassen sich steilere Temperaturgradienten in der mobilen Phase etablieren, ohne daß es

zu Konvektionsinstabilitäten kommt. Die Verhältnisse können also sowohl günstiger als auch ungünstiger als unter dem Einfluß der Schwerkraft sein. Welcher Einfluß überwiegt, muß jeweils von System zu System untersucht werden.

Zu 2.4:

Die Bildung parasitärer Keime auf Grund von Übersättigungsschwankungen ist besonders bei der Züchtung aus der Gasphase oft nur schwer zu beherrschen. Da unter Schwerelosigkeit keine Turbulenzen in der Gasphase zu erwarten sind, herrschen auch hier günstigere Voraussetzungen.

Zu 2.5:

Die Methode des tiegelfreien Zonenschmelzens bietet optimale Voraussetzungen zur Züchtung extrem reiner Kristalle, insbesondere bei aggressiven Substanzen, für die ein geeignetes Tiegelmaterial nicht existiert.

Darüber hinaus ist wiederholtes Zonenschmelzen eines der leistungsfähigsten Verfahren zur Materialreinigung (Pfann 9). Auf der Erde ist die Methode jedoch auf Materialien kleiner Dichte mit hoher Oberflächenspannung beschränkt, da die Schmelze nur von ihrer Oberflächenspannung am Abtropfen gehindert wird. In jedem Fall ist der Durchmesser des wachsenden Kristalls durch die Heywangsche Beziehung (10) begrenzt. Praktisch werden auf der Erde nur Si und Ge nach der Methode des tiegelfreien Zonenschmelzens gezüchtet. Unter Schwerelosigkeit dagegen lassen sich alle Substanzen mit hinreichend niedrigem Dampfdruck nach dieser Methode züchten. Theoretische Untersuchungen zur Stabilität freier Schmelzzonen

unter Schwerelosigkeit wurden von Rayleigh (11) durchgeführt. Carruthers (12) hat das Verhalten freier Flüssigkeitszonen sowohl unter simulierter Schwerelosigkeit auf der Erde als auch im space untersucht.

2.6: Grenzen

Neben dem Auftrieb wirken Gradienten der Oberflächenspannung an freien Flüssigkeitsoberflächen als Quelle von Konvektionsströmungen (Marangoni-Effekt). Gradienten der Oberflächenspannung treten bei Kristallzucht-Systemen als Folge der Temperatur- und Zusammensetzungsgradienten innerhalb der flüssigen Phase auf. Die Marangoni-Konvektion ist in Kristallzucht-Anordnungen bislang wenig untersucht, z. T. wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten bei der Messung von Oberflächenspannungen an Hochtemperaturschmelzen. Da die Oberflächenspannung sehr empfindlich von Verunreinigungen abhängt (Prilleffekt im Wasser), sind zuverlässige Daten nur schwer zu beschaffen und von zweifelhaftem Wert, da in der Praxis stets mit gewissen, meist wechselnden Verunreinigungen gerechnet werden muß.

Chang und Wilcox haben eine theoretische Analyse für den Fall der Si-Züchtung durch tiegelfreies Zonenschmelzen durchgeführt (13). Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß im Falle des Si die Marangoni-Konvektion die Auftriebskonvektion bei weitem überwiegt. Doch sind diese Ergebnisse wegen der geringen Zuverlässigkeit der verwendeten Oberflächenspannungsdaten umstritten. Die Marangoni-Konvektion existiert natürlich auch unter Schwerelosigkeit und könnte den Vorteil der fehlenden Auftriebskonvektion in Frage stellen. Aufschluß über diese umstrittene Frage werden wohl erst gezielte Experimente im SPACELAB geben, wie sie z. B. von Kölker (14) vorgeschlagen worden sind.

Bei der Züchtung aus der Gasphase ist der Effekt der Oberflächenspannung zu vernachlässigen. Außer der Auftriebskonvektion existiert in Gas-Züchtungsanordnungen der sogenannte Stefan-Fluß und bei offenen Systemen der Trägergasstrom. Beide Größen lassen sich jedoch so beherrschen, daß sie als Quelle für Turbulenzen nicht in Frage kommen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Schwerelosigkeit günstige Voraussetzungen sowohl zur Züchtung von Kristallen größerer Perfektion als auch zur Klärung grundsätzlicher, die Kristallzüchtung betreffender Fragen bietet. Bemerkenswert ist der stimulierende Einfluß, den die Möglichkeit des Experimentierens im SPACELAB bereits heute (1977) auf die Untersuchung der Strömungsverhältnisse in Kristallzüchtordnungen ausübt.

Leider sind den prinzipiellen Möglichkeiten relativ enge technische Grenzen hinsichtlich der zur Verfügung stehenden elektrischen Energie, der Versuchsdauer und des Raumes gesetzt. Diesen Einschränkungen muß bei der Definition von Experimenten Rechnung getragen werden.

3.1 Auf der Erde gebräuchliche Züchtungsverfahren

Allen technisch relevanten Kristallzüchtungsverfahren ist gemeinsam, daß die Atome bzw. Moleküle des zu kristallisierenden Festkörpers zunächst in eine mobile Phase (Flüssigkeit, Gas) übergeführt werden. Wird diese mobile Phase lokal genügend unterkühlt, setzt an dieser Stelle der Kristallisationsprozeß (z. B. Erstarrung, Kondensation oder Kristallisation aus einer Lösung) ein. Durch geeignetes Führen des Prozesses (richtige Kontrolle der Übersättigung bzw. der Unterkühlung, Vorgabe eines Keimkristalls) können Einkristalle gezüchtet werden. Die Kristallzüchtungsverfahren kann man zunächst grob unterscheiden nach der Art der mobilen Phase. Die Möglichkeiten sind in Abb. 3-0 dargestellt. Je nach Art der Durchführung des Überganges mobil-fest lassen sich die Züchtungsverfahren weiter unterteilen. Die folgenden Verfahren werden vorwiegend angewendet:

3.1.1 Czochralski-Verfahren

Hierbei wird das zu kristallisierende Material in einem Tiegel aufgeschmolzen. Anschließend wird ein Keim in die Schmelze eingetaucht; durch eine geeignete Temperaturführung kann man erreichen, daß die Schmelze am Keim erstarrt. Der Keim wird nun unter Drehung um die Ziehachse mit dem wachsenden Kristall aus der Schmelze herausgezogen (Abb. 3-1). Ziehgeschwindigkeit und Temperaturführung werden dabei so gewählt, daß ein Kristall mit dem gewünschten Durchmesser wächst.

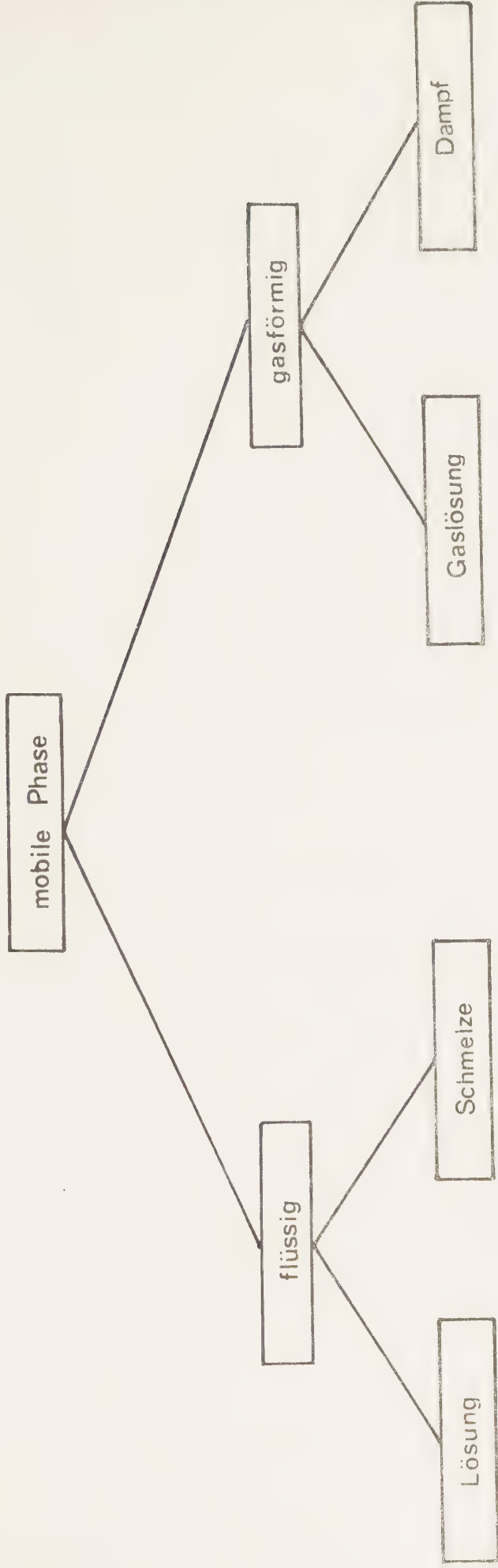


Abb. 3 - 0 Mögliche mobile Phasen bei der Kristallzüchtung

Statt der reinen Schmelze kann der Tiegel auch mit der in einer Salz- oder Metallschmelze gelösten Substanz gefüllt sein (topseeded solution growth). Die Ziehgeschwindigkeiten liegen dann jedoch wesentlich niedriger, und es muß durch besondere Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß sich die chemische Zusammensetzung des Kristalls während des Ziehens nicht ändert. Das Czochralskiverfahren eignet sich nicht besonders gut für eine Anwendung unter Schwerelosigkeit. Zum einen muß die gesamte Ausgangssubstanz aufgeheizt und über dem Schmelzpunkt gehalten werden, zum anderen wird die Schmelze auf der Erde durch die Schwerkraft im Tiegel gehalten. Im Spacelab müßten hier besondere Maßnahmen ergriffen werden. Vorschläge hierzu wurden von Wenzl et.al. (6) gemacht.

3.1.2 Bridgman-Verfahren

Hierbei durchläuft eine Ampulle, die meist die in Abb. 3-2 gezeigte Geometrie aufweist, einen Temperaturgradienten. Dieser wird dabei so gewählt, daß zunächst der gesamte Ampulleninhalt aufgeschmolzen ist. Bei Durchfahren des Gradienten wird zuerst an der Ampullenspitze die Schmelztemperatur unterschritten. Die Erstarrungsfront breitet sich dann von der Spitze her durch das ganze Ampullenvolumen aus (gerichtete Erstarrung). Die ausgezogene Spitze der Ampulle dient dabei der Keimauslese.

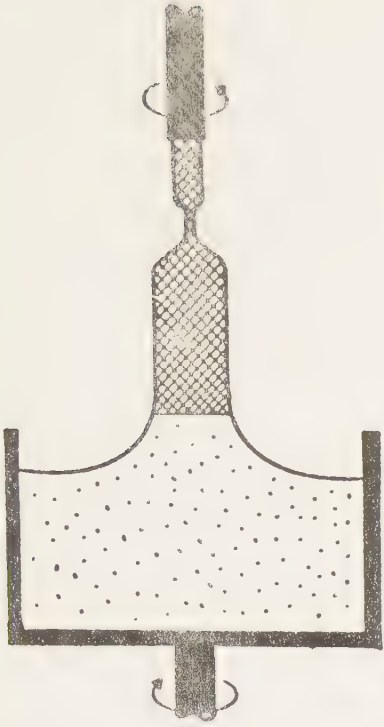


Abb. 3 - 1



Abb. 3 - 2



Abb. 3 - 3

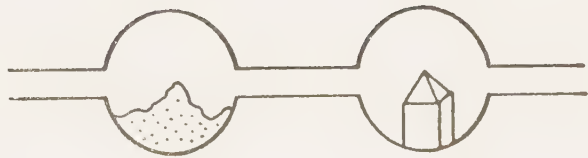


Abb. 3 - 4



Abb. 3 - 5



Abb. 3 - 6

gebräuchliche Züchtungsverfahren

Das Bridgman-Verfahren erscheint für einen Einsatz im Spacelab geeignet, insbesondere, wenn Substanzen gezüchtet werden sollen, die einen nennenswerten Dampfdruck über der Schmelze aufweisen. Die Skylabversuche M 562, M 563 und M 560 (15) waren Versuche zur gerichteten Erstarrung von Schmelzen und somit Abwandlungen des beschriebenen Verfahrens.

3.1.3 Zonenschmelzen

Beim Zonenschmelzen wird eine schmale Schmelzzone durch das stabförmige Ausgangsmaterial bewegt (Abb. 3-3). Dabei wird an der Vorderseite (in Bewegungsrichtung) polykristallines Material aufgeschmolzen. Bei geeigneter Führung des Prozesses (Keimvorgabe, richtige Ziehgeschwindigkeit etc.) wird an der Rückseite der Zone das Material in einkristalliner Form erstarren. Dazu ist zu bemerken, daß der Einbau von Fremdstoffatomen bzw. -molekülen, die in der Schmelze vorhanden sind, in den Festkörper abhängig ist vom sog. effektiven Verteilungskoeffizienten $k = C_s/C_l$; C_s bzw. C_l sind hierbei die Konzentrationen der Fremdatome in fester bzw. flüssiger Phase.

Hierauf beruht die Eignung des Verfahrens zur Reinigung der Ausgangssubstanz: Atom mit $k < 1$ werden in Ziehrichtung "hinten", Atome mit $k > 1$ in Ziehrichtung "vorne" im Stab angereichert. Der effektive Verteilungskoeffizient ist abhängig vom System und von der Ziehgeschwindigkeit. Bei verschwindenden Zonengeschwindigkeiten strebt der Wert gegen den thermodynamischen Gleichgewichtswert k_0 , bei hohen Geschwindigkeiten geht k für alle Stoffe gegen 1.

3.1.4 Travelling Solvent, Travelling Heater (TSM/THM)-Verfahren

Die travelling solvent-Methoden lassen sich auf das bereits von Pfann (9) beschriebene Zonenschmelzen mit Hilfe eines Temperaturgradienten zurückführen. Dabei wird eine dünne Lösungsmittelzone mit Hilfe eines Temperaturgradienten durch einen Kristall bewegt. Der untere Kristall ist ein Keimkristall, der obere Stab kann polykristallin sein. Bei dieser Methode sind keine beweglichen Teile erforderlich. Am heißeren Ende der Lösungszone wird das polykristalline Quellenmaterial angelöst und diffundiert zum kälteren Ende, wo es auf dem Substratkristall einkristallin aufwachsen kann. Die Wachstumsgeschwindigkeiten sind infolge des diffusionskontrollierten Wachstumsprozesses sehr gering und betragen einige mm/Tag. Die Lösung kommt mit keiner Tiegelwand in Berührung. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, daß die Versetzungsdichte im gewachsenen Kristall geringer ist als im Substratkristall. Dieses Verhalten kann durch Bildung von Versetzungsschleifen beim Beginn des wachsenden Kristalls sowie durch Umwandlung der vorhandenen Versetzungen im Substratkristall in andere Versetzungsarten erklärt werden. Die letzteren wachsen dann seitwärts aus dem Kristall heraus. Eine nach demselben Prinzip arbeitende Variante der TSM-Methode stellt die travelling heater-Methode dar (THM). Hier wird die Lösungszone mit einem bewegbaren Heizer und feststehender Ampulle oder feststehendem Heizer und bewegbarer Ampulle durch das Kristallmaterial transportiert.

Die Länge der Lösungszone ist bei der THM-Methode größer als beim TSM-Verfahren. Gegenüber dem TSM-Verfahren ist der Temperaturverlauf über der Lösungszone geändert. Beim THM-Verfahren befindet sich das Maximum der Temperatur in der Mitte der Lösungszone, und die Temperatur fällt dann nach beiden Seiten ab. Die THM-Methode wird hauptsächlich zur Herstellung größerer Einkristalle verwendet, während die TSM-Methode zur Herstellung definierter Einkristalle mit großer Übergangsfläche Substrat/Kristall benutzt wird.

3.1.5 Züchtung aus der Gasphase, offene Systeme

Abb. 3-4 zeigt eine mögliche Anordnung zur Züchtung von Kristallen aus der Gasphase. Im Behälter 1 befindet sich das polykristalline Ausgangsmaterial bei einer Temperatur T_1 . Im Falle eines genügend langsamen Inertgasstromes stellt sich über dem Ausgangsmaterial der zu T_1 gehörige Gleichgewichtsdampfdruck ein. Wandert der Gasstrom nun in den Behälter 2, so ist durch die von T_1 verschiedene Temperatur T_2 das Gleichgewicht gestört. Es kommt zur Abscheidung der Substanz aus der Gasphase. Bei geeigneter Führung des Prozesses (Keimvorgabe, richtige Übersättigung) kann die Abscheidung einkristallin erfolgen. Wegen des hohen Gasverbrauches sowie der Abgasprobleme eignen sich offene Systeme wenig für einen Einsatz im Spacelab.

3.1.6 Züchtung aus der Gasphase, geschlossene Systeme

Die Abb. 3-5 zeigt eine mögliche Anordnung zur Züchtung von Einkristallen in geschlossenen Systemen. Das polykristalline Ausgangsmaterial befindet sich am einen Ende der geschlossenen Ampulle. Wird nun die Ampulle in einen Temperaturgradienten gebracht, so wird im Falle einer direkten Sublimation Material von der heißeren zur kälteren Stelle des Systems sublimieren. Handelt es sich um ein System mit einem Lösungsgas, so wird bei der Temperatur T_1 das Ausgangsmaterial durch Reaktion mit dem Lösungsgas in eine flüchtige Verbindung überführt. Bei der Temperatur T_2 findet die Rückreaktion statt.

Das Material scheidet sich unter Umständen in Form größerer Einkristalle ab. Je nach den thermodynamischen Daten des Systems erfolgt der Transport von heiß nach kalt oder von kalt nach heiß. Züchtungsversuche an GeSe wurden in der oben beschriebenen Anordnung bereits von Wiedemeier im Skylab (15) durchgeführt.

Statt große Ampullen mit kleinem Füllungsgrad und großen Diffusionsstrecken zu verwenden, läßt sich auch die in Abb. 3-6 gezeigte Anordnung realisieren. Hierbei ist zunächst das gesamte Ampullenvolumen bis auf einen kleinen Gasraum mit dem polykristallinen Ausgangsmaterial dicht gepackt. Sorgt man durch eine Heizung analog zur Zonenheizung beim Zonenschmelzen/THM-Verfahren dafür, daß die Phasengrenze Polykristall/Gas die Temperatur T_1 , die Phasengrenze Einkristall/Gas die Temperatur T_2 hat, so findet, wie beschrieben, ein Transport des Materials über die kurze Gaszone statt. Der Materialtransport erfolgt dabei je nach System durch direkte Sublimation oder che-

mischen Transport. Der Vorteil dieser Anordnung gegenüber der oben beschriebenen liegt in dem kurzen Transportweg über die schmale Gaszone. Dies ist von besonderer Bedeutung im Space, wo schwerkraftgetriebene Konvektion als Transportmechanismus entfällt. Durch die kurzen Diffusionswege lassen sich so auch unter 0 g noch ausreichende Transportraten erzielen. Nach dem Gaszonenverfahren werden auf der Erde bereits mehrere cm große CdTe-Kristalle gezüchtet (Buck, Nitsche (16)).

3.2 Eignung der Zonenmethode für die Kristallzüchtung unter 0 g

Es besteht eine gewisse formale Analogie zwischen Zonenschmelzen und Sublimations-Zonenzüchtung einerseits und Gaszonenzüchtung mittels chemischem Transport und THM-Methode andererseits. Sowohl Gas- wie Flüssigzonenzüchtungsmethoden benötigen die gleiche Art der Zonenheizung, verbunden mit der entsprechenden Ziehmechanik. Den Zonenmethoden ist gemeinsam, daß nur ein kleines Volumen der Substanz über der Schmelz- bzw. "Vergasungs"-Temperatur gehalten werden muß. Sie eignen sich daher besonders für einen Einsatz im Spacelab, da entsprechend weniger Heizleistung aufgebracht werden muß.

Von besonderer Bedeutung ist dabei das tiegelfreie Zonenschmelzen (floating zone), bei dem eine freischwebende, lediglich durch Adhäsions- und Oberflächenspannung gehaltene Schmelzzone im Stab erzeugt wird. Man vermeidet dadurch Verunreinigungen des Kristalls durch das Tiegelmaterial. Der Größe einer derartigen floating zone sind auf Erden jedoch enge Grenzen gesetzt. Versuche zum Ver-

halten von freien Schmelzzonen wurden von Carruthers (12) unter simulierter Schwerelosigkeit auf der Erde wie auch im Skylab durchgeführt.

3.3 Zonenheizung

Zur Erzeugung von schmalen Zonen in einem Schmelz-, Flux- oder Gaszonenzüchtungsexperiment eignen sich folgende Heizungsverfahren:

3.3.1 Widerstandsheizung

Die schmalste vorstellbare Zone läßt sich erzeugen, indem man eine Windung eines geeigneten Drahtes um den zu heizenden Stab in möglichst geringem Abstand herumlegt. (Abb. 3-7). An Luft läßt sich eine Drahtschlinge auf maximal 2000 °C (Iridium) aufheizen. Die Effektivität der Heizung ist sehr schlecht, da ca. 90 % der Energie in den Raum abgestrahlt werden und nicht der Zone zugute kommen. Die Dichteverteilung der Strahlen längs der Züchtungsachse verhält sich wie $1/(1 + \tan^2 \phi)$, ist also relativ flach und eignet sich deshalb schlecht, eine schmale, scharfe Zone zu etablieren. Durch die Wärmeleitung des Kristallmaterials wird die Temperaturverteilung weiter verschmiert. Durch Anbringen eines elliptischen Ringspiegels läßt sich die Effektivität jedoch steigern.

3.3.2 Hochfrequenz-Heizung

Zur Zonenheizung wird auch hier ein einziger Ring, um den Kristallstab in sehr geringem Abstand herumgelegt (Abb. 3-8). Es läßt sich eine hohe Energiedichte erzeugen, jedoch auch nur eine mäßige Fokussierung. Der Wirkungsgrad ist relativ schlecht. Außerdem ist die Methode auf Materialien beschränkt, die an das HF-Feld ankoppeln, also auf gut leitende Stoffe.

Das hohe Gewicht des Senders, die geringe Effektivität sowie die Abstrahlung hochfrequenter elektromagnetischer Wellen (MHz-Bereich) bewirken, daß diese Heizungs-methode für Spacelabversuche, zumindest in den ersten Missionen, nicht infrage kommt.

3.3.3 Elektronenstrahlheizung

Die Methode ist auf leitende Substanzen beschränkt. Durch Anbringen einer Ringkathode um den als Anode wirkenden Kristallstab (Abb. 3-9) läßt sich eine perfekte thermische Symmetrie erzeugen. Durch Blenden, die auf geeignetem elektrischem Potential liegen, läßt sich eine gute Fokussierung erreichen, so daß ein hoher Wirkungsgrad erzielt werden kann. Da die Ausbreitung von Elektronen Vakuum voraussetzt, ist diese Methode auf Substanzen beschränkt, die im Vakuum eine tolerable Abdampf-rate aufweisen.

3.3.4 Laser-Heizung

Die IR-Strahlung ($10\text{ }\mu\text{m}$) eines CO_2 -Lasers läßt sich über Linsen bzw. Spiegel sehr gut fokussieren, so daß extrem hohe Energiedichten zur Verfügung stehen (Größenordnung: 1 kW/mm^2). Es können somit sehr schmale Zonen erzeugt werden. Die Energie-, Gas- und Kühlwasserversorgung ist jedoch aufwendig, der Wirkungsgrad mit ca. 10 - 15 % schlecht. Die Heizung ist nicht anwendbar für Zonenzüchtung in geschlossenen Systemen, da Glas- und Quarzampullen für langwelliges IR-Licht nicht durchlässig sind. Da die Einstrahlung punktförmig erfolgt, ist die thermische Symmetrie schlecht (Abb. 3-10).

3.3.5 Heizung durch Lampen

Die Energie einer Lampe (Glühlampe, Entladungslampe; siehe Kapitel 6) eignet sich sehr gut zur Aufheizung beliebiger Materialien. Das Emissionsspektrum einer Glühlampe entspricht recht gut dem eines schwarzen Strahlers und liegt hauptsächlich im Sichtbaren und im nahen IR-Bereich. Deshalb ist die Heizung durch Quarz- und Glasgefäße hindurch problemlos. Die Strahlung wird von den meisten Substanzen ausreichend absorbiert, da sie zumindest am Schmelzpunkt fast immer dunkel sind. (Zum Aufheizen kann bei extrem durchsichtigen oder reflektierenden Stoffen sehr viel Leistung nötig sein). Da eine Lampe im Normalfall in den vollen Raumwinkel (4π) abstrahlt, ist die Strahlung durch geeignete optische Systeme (Linsen oder Spiegel) so zu fokussieren, daß sich ein möglichst großer Wirkungsgrad ergibt.

Zonenheizungen

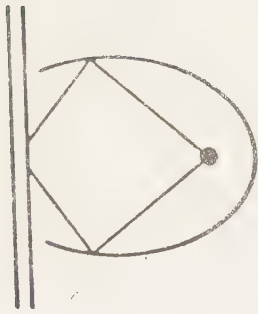


Abb. 3 - 14

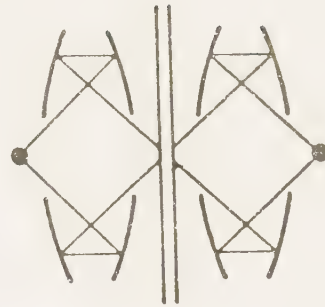


Abb. 3 - 13

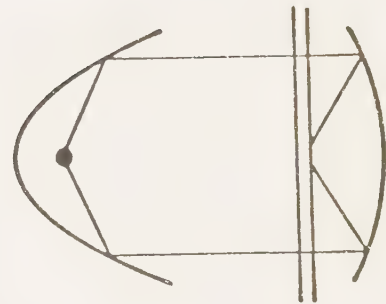
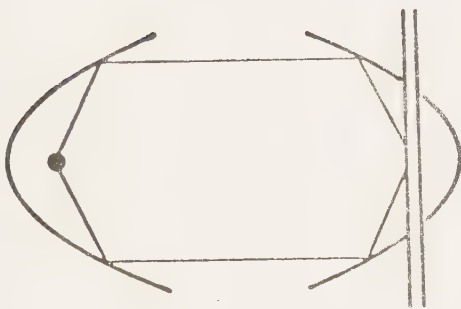


Abb. 3 - 12

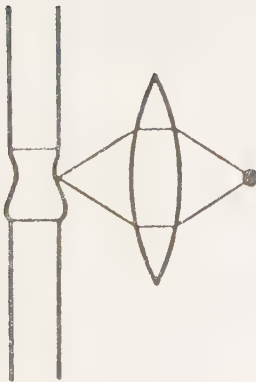


Abb. 3 - 11



Abb. 3 - 10

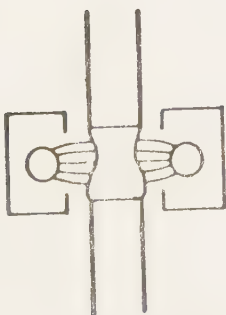


Abb. 3 - 9

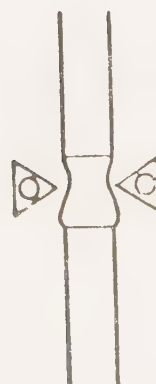


Abb. 3 - 8

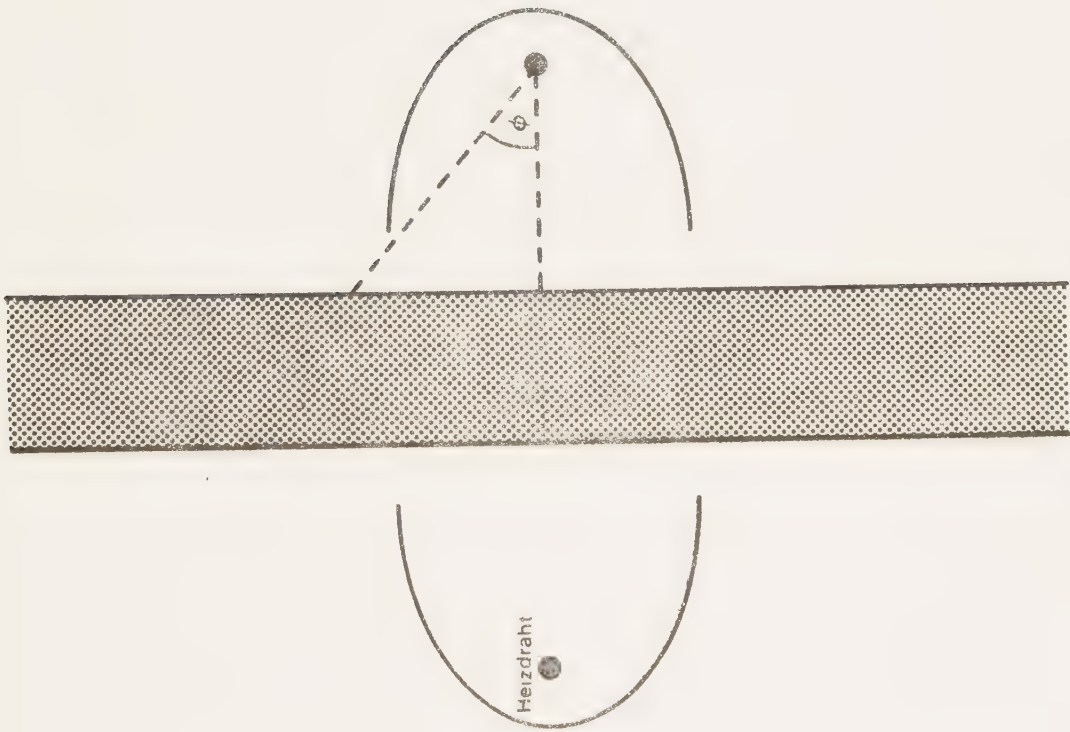


Abb. 3 - 7 Zonenheizung mit Widerstandsschlinge, mit/ohne elliptischem Zylinderspiegel

3.3.6 Fokussierung durch Linsen

Das Prinzip ist in Ab . 3-11 dargestellt. Der Wirkungsgrad ist bestimmt durch den von der Linse erfaßten Raumwinkel Ω . Ist f die Brennweite der Linse und $2r$ ihr Durchmesser, so gilt:

$$\Omega = \frac{\sqrt{r^2 + f^2} - f}{2\sqrt{r^2 + f^2}}$$

Bei Linsen mit großem Durchmesser werden die Fokussierungseigenschaften durch Linsenfehler so groß, daß hier dem erfaßbaren Raumwinkel eine Grenze gesetzt ist. Bei kleinem f ist die Linse dick, so daß hierdurch unerwünschte Abbildungsfehler und starke Absorption auftreten. Ein sinnvoller, erfaßbarer Raumwinkel dürfte bei etwa 15 % liegen, der Wirkungsgrad sicher unter 10 %. Die Aufheizung der Probe erfolgt stark asymmetrisch.

3.3.7 Fokussierung durch Parabolspiegel

Ein Parabolspiegel hat die Eigenschaft, parallel zu seiner Achse ankommende Strahlen im Brennpunkt zu fokussieren. Es sind somit zwei Parabole notwendig, um eine Lichtquelle auf eine zu heizende Probe abzubilden. Durch die endliche Ausdehnung der Quelle entstehen auch hier Verzerrungen, d. h., Vergrößerungen des Bildes. Reflexionsverluste an einem Präzisionsspiegel sind sehr klein zu halten (ca. 3 %). Mögliche Anordnungen zeigt Abb. 3-12. Bei Verwendung eines tiefen Spiegels lassen sich ohne weiteres Raum-

winkel von 3.6π (d.h., 90 % der Strahlung werden erfaßt) und mehr erreichen.

Der Spiegel 2, der die ankommende Parallelstrahlung auf die Probe fokussiert, kann so flach sein, daß die Züchtungsachse am Spiegel vorbeiläuft. In diesem Falle wird die Probe nur einseitig geheizt, d.h., die thermische Symmetrie ist schlecht. Außerdem wird die von der heißen Zone reemittierte Strahlung nur zu einem geringen Prozentsatz wieder fokussiert und erneut in den Heizprozeß eingespeist.

Ist der Spiegel 2 genau so tief wie Spiegel 1, sind zwar für die Durchführung der Kristallhalterungen Bohrungen vorzusehen, die Symmetrie der Strahlung ist jedoch besser, und der größte Teil der von der Zone ausgehenden Strahlung wird refokussiert. Will man die thermische Symmetrie weiter steigern, muß man zu Doppelparaboloidanordnungen (Abb. 3-13) übergehen. Dabei wird jedoch der Wirkungsgrad so schlecht (ca. 20 %), daß eine solche Anordnung für Spacelabversuche undiskutabel ist.

3.3.8 Fokussierung durch Ellipsoidspiegel

Ein Ellipsoid hat die Eigenschaft, Strahlen, die von einer seiner beiden Brennpunkte ausgehen, im anderen zu fokussieren. Ein Ellipsoidspiegel leistet also genau das gleiche wie zwei Parabolspiegel. Wird das Ellipsoid auf der Höhe des zweiten Brennpunktes abgeschnitten, lassen sich ohne weiteres über 90 % der Strahlung fokussieren (Abb. 3-14).

Bezüglich der thermischen Symmetrie entspricht diese Anordnung der Paraboloidanordnung mit flachem Fokussierspiegel in Abb. 3.-12. Um die thermische Symmetrie um die Probeachse zu verbessern, lassen sich auch zwei, drei oder mehr solcher Teilellipsoide anordnen, ohne daß der Wirkungsgrad wesentlich verschlechtert wird. Dies wird in Kapitel 6. noch ausführlich diskutiert. Ellipsoidspiegel sind also Parabolspiegeln unbedingt vorzuziehen.

3.3.9 Ringheizer mit zylindrischem Ellipsoidspiegel

Der unter 3.3.1 diskutierte ohmsche Ringheizer kann bezüglich eines Wirkungsgrades noch deutlich verbessert werden, wenn ein elliptischer Zylinderspiegel angebracht wird (Abb. 3.- 7). Diese Anordnung ist von A. Eyer (17) ausführlich diskutiert worden. Es zeigt sich, daß mit solchen Anordnungen bestensfalls Wirkungsgrade von ca. 20 % erzielt werden können. Angesichts der Energieknappheit an Bord des SPACELAB scheidet diese Anordnung also aus.

Aus den in den Kapiteln 3.1 bis 3.3 angestellten Überlegungen folgt, daß sich Zonenzüchtungsmethoden ganz besonders für einen Einsatz im SPACELAB eignen. Auch lassen sich die meisten Substanzen nach einer der beschriebenen Zonenmethoden züchten. Die günstigste Zonenheizung ist dabei eine optische Heizung mit elliptischen Hohlspiegeln.

Für die Arbeit ergibt sich folgende Aufgabenstellung:

- 4.1 Definition aussageträchtiger Systeme
 (Substanz + Methode) für die SPACELAB-Experimente.

- 4.2 Kenntnis und Beherrschung der Parameter, die
 in diesen Systemen das strömungsmechanische
 Verhalten beherrschen.

- 4.3 Entwicklung und Bau einer geeigneten optischen
 Zonenheizung.

- 4.4 Entwicklung und Bau der nötigen Zieh- und
 Drehmechanik.

- 4.5 Konzeption und Zusammenstellung der erforder-
 lichen Mess- und Regeleinrichtungen.

- 4.6 Präparation der zu züchtenden Substanzen sowie der Transport-Systeme.
- 4.7 Züchtung der Kristalle in der unter 4.3 und 4.4 definierten Apparatur, experimentelle Beherrschung der die Konvektion beherrschenden Parameter.

Zu 4.1:

Das Ziel der Studie ist die Vorbereitung möglichst aussageträchtiger Experimente zur Durchführung im SPACELAB. Hierbei ist die Auswahl geeigneter Modellsysteme von grundlegender Bedeutung. Die ausgewählten Systeme (Substanz + Methode) müssen hinreichend große Effekte bei der Züchtung unter Schwerelosigkeit erwarten lassen. Ferner muß die Züchtung sowohl auf der Erde als auch im SPACELAB so gut beherrscht sein, daß eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Effekte erwartet werden kann.

Hierzu gehört auch, daß anerkannte Methoden zur Charakterisierung der anfallenden Proben zur Verfügung stehen müssen. Für die Auswahl technisch interessanter Substanzen spricht, daß solche Systeme meist recht gut untersucht sind, auch kann man auf eine Unterstützung durch die einschlägige Industrie hoffen.

Der für die Züchtung erforderliche technische Aufwand (Temperatur, Druck, Leistungsbedarf o.ä.) muß an Bord des SPACELAB realisierbar sein. Nach Möglichkeit sollte für jede der unter 3.1 beschriebenen Zonenmethoden ein geeignetes System ausgewählt werden.

Zu 4.2:

Eine vollständige hydrodynamische Beschreibung der ausgewählten Kristallzüchtungssysteme geht weit über die Möglichkeiten im Rahmen dieser Studie hinaus. Bezüglich dieser Fragen muß auf die Arbeiten anderer Autoren verwiesen werden (18, 19, 20). Da es jedoch wenig sinnvoll ist, Systeme im SPACELAB zu untersuchen, bei denen bereits auf der Erde nicht mit turbulenter Konvektion gerechnet werden kann, gehört zur Auswahl eines Systems auch die Abschätzung der wesentlichen hydrodynamischen Eigenschaften. Eine Zusammenstellung der wichtigsten hydrodynamischen Gleichungen und -Kennzahlen befindet sich im Anhang. Die Kennzahl, die den Charakter der Auftriebskonvektion in einer Züchtungsanordnung beschreibt, ist die Rayleigh-Zahl:

$$Ra = \frac{b \cdot l^3 \cdot \Delta T \cdot \rho^2 \beta \cdot c_p}{\eta \cdot \lambda}$$

b	=	Erdbeschleunigung
l	=	Systemdimension, Zonenlänge
ΔT	=	Temperaturgradient
c_p	=	Spez. Wärme bei konst. Druck
β	=	$1/T$ = thermischer Ausdehnungskoeffizient
ρ	=	Dichte des Gases
η	=	Viskosität
λ	=	Wärmeleitfähigkeit

Nur wenn die Rayleigh-Zahl eines Systems von der Größenordnung 10^4 und mehr ist, sind turbulente Strömungen zu erwarten. Insbesondere bei der Konzeption der Gaszüchtungsexperimente ist hierauf zu achten, da hier über den Gesamtdruck die Rayleigh-Zahl in weiten Grenzen variiert werden kann.

Zu 4.3:

Um zur Züchtung von Einkristallen tauglich zu sein, muß eine Zonenheizung folgenden Anforderungen genügen:

1. Die für das jeweilige Experiment erforderliche Zonentemperatur muß erreichbar sein (Schmelztemperatur, "Vergasungs"-Temperatur).
2. Das Temperaturfeld sollte eine möglichst achsiale Symmetrie aufweisen, die Symmetrieachse muß dabei mit der Kristallachse zusammenfallen, um Rotationsstreifungen zu vermeiden.
3. Die Temperaturverteilung längs der Ziehachse muß den Anforderungen des Experiments angepaßt werden können. Von dieser Temperaturverteilung hängen wesentliche Züchtungsparameter wie die Form der Phasengrenzflächen, der Temperaturgradient sowohl vor der Phasengrenze als auch im gewachsenen Kristall ab. So wird z. B. bei der Züchtung von Si aus der Schmelze eine konkave Phasengrenzfläche (von der Schmelze aus betrachtet), bei der THM-Züchtung hingegen eine konvexe Phasengrenze verlangt.
4. Im Hinblick auf die begrenzte Energiemenge im SPACELAB ist der Wirkungsgrad der Heizung von entscheidender Bedeutung.

Zu 4.4:

Sowohl der wachsende Kristall als auch der Nährstab müssen unabhängig voneinander längs der Ziehachse bewegt und dabei rotiert werden können. Die Ziehgeschwindigkeiten müssen dabei stufenlos von ca. 1 mm/Tag bis 30 mm/min geregelt werden können. Die für die Züchtung erforderlichen Drehgeschwindigkeiten liegen etwa zwischen 0 und 80/min. An die mechanische Präzision sowie die Vibrationsfreiheit sind hohe Anforderungen zu stellen.

Zu 4.5:

Die für den Züchtungsvorgang wesentlichen Parameter wie Zonentemperatur, Ziehgeschwindigkeit, Drehgeschwindigkeit, Heizleistung und Zonendicke müssen gemessen, geregelt und aufgezeichnet werden können.

Zu 4.6:

Die nach den unter 4.1 genannten Gesichtspunkten ausgewählten Substanzen müssen, soweit sie nicht in hinreichender Qualität bezogen werden können, präpariert werden. Hierzu gehört z. B. die Reinigung fertig gekauften Materials, eigene Synthesen, Reinigung der dazu nötigen Ausgangssubstanzen u. a. Auch wenn fertig gekauftes Material verwendet wird, kann die Entfernung allfälliger Oxid- oder Schmutzhäute, die Kompaktierung der Nährstäbe, das Einbringen des Transportmittels sowie die Reinigung der Transportampullen erhebliche Probleme bereiten. Da,

insbesondere bei den angestrebten kleinen Gaszonen, Verunreinigungen, Dotierstoffe und Stöchiometrieabweichungen die Zusammensetzung der Gasphase entscheidend beeinflussen, ist der sauberen Präparation der Systeme große Sorgfalt zu widmen.

Zu 4.7:

Im allgemeinen werden bezüglich der Kristallzüchtung in optischen geheizten Ziehanlagen wenig Erfahrungen vorliegen. Daher ist selbst bei an sich gut untersuchten Systemen, wie z. B. der Si-Zonenschmelz-Züchtung mit einer langen Anlaufzeit zu rechnen, bis der bei anderen Methoden übliche Standard erreicht ist. Dies gilt noch mehr für die Gas-Zonenzüchtung, da auf diesem Gebiet bislang wenig Erfahrung gesammelt wurde. Hier sind noch grundlegende Untersuchungen nötig.

5 Ausgewählte Systeme

Ausgehend von den unter 4.1 aufgestellten Forderungen wurden folgende Systeme ausgewählt:

5.1. Schmelz-Zonenzüchtung

Als Modellsubstanz für die Schmelz-Zonenzüchtung wurde Silizium gewählt. Silizium ist sicherlich die Substanz, deren Züchtung derzeit am besten beherrscht wird. Be-

zöglich der Züchtung hochreiner, versetzungsfreier Einkristalle durch Hochfrequenz-Zonenschmelzen liegen umfangreiche Erfahrungen vor (z. B. Keller (21)). Bei typischen Zonenschmelzanordnungen unter 1g ist mit Rayleigh-Zahlen von mehr als 10^5 mit turbulenten Strömungen zu rechnen. Die Existenz von Streifungen, die nicht auf Rotationsstreifungen zurückgeführt werden können, ist gesichert (22). Zusätzliches wissenschaftliches Interesse gewinnt dieses System durch die Streitfrage, ob Auftriebskonvektion oder Marangonikonvektion den größeren Beitrag zur Strömung in Si-Schmelzzüchtungssystemen liefern (13). Die Schmelztemperatur des Si liegt mit 1411.9°C im Rahmen des Realisierbaren, wie noch im Kapitel 6 gezeigt wird. Von der Firma Siemens wurde uns Unterstützung bezüglich der Lieferung von Ausgangsmaterial sowie der Charakterisierung von uns gezüchteter Proben zugesichert. Die Si-Schmelzzonenzüchtung wurde von A. Eyer bearbeitet.

5.2 Lösungs-Zonenzüchtung

Da bereits von anderen Seiten 3 Züchtungsexperimente nach der THM-Methode vorbereitet werden, (CdTe) von Jäger (23), GaSb (Ga) von Benz und InSb (In) von Weiß (24, 25)), wurden keine Systeme zu dieser Methode vorgesehen.

5.3 Sublimations-Zonenzüchtung

Hier wurde die Substanz CdTe ausgewählt. Wegen ihrer Bedeutung als Gamma-Detektor, IR-Fenster und als Solarzelle existiert eine umfangreiche Literatur zur Züchtung dieser Substanz (z. B. 26, 27, 28). Das System besteht aus zwei Phasen (CdTe (s) und Gas). Somit stehen zwei Freiheitsgrade zur Verfügung. Man kann beispielsweise die Temperatur und den Gesamtdruck oder die Temperatur und das Aktivitätsverhältnis Cd : Te variieren. Damit lassen sich Systeme mit verschiedenen gasdynamischen und chemischen Eigenschaften innerhalb weiter Bereiche konzipieren. Die thermodynamischen Daten der im System vorhandenen Spezies sind bekannt. Nach einer Zonensublimationsmethode mit langer (~ 5 cm) Gaszone wurden bereits erfolgreiche Züchtungsversuche durchgeführt (Buck (16)). Die CdTe-Sublimationsversuche wurden von Thomas Baumann im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt.

5.4 Gastransport-Zonenzüchtung

Hier fiel die Wahl auf das System Zinksulfid-Hal (Hal = J_2 , Br_2 , Cl_2). Mit 3 Komponenten und 2 Phasen (ZnS (s) + Gas) hat dieses System 3 Freiheitsgrade. Zusätzlich zur Temperatur und dem Verhältnis der Aktivitäten von Zn und S kann daher beispielsweise noch der Gesamtdruck des Systems variiert werden. Somit lassen sich Systeme mit unterschiedlichen gasdynamischen und chemischen Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen konzipieren. Die thermodynamischen Daten der zu erwartenden Spezies sind bekannt. Die Arbeiten an diesem System werden in Kapitel 7 ausführlich behandelt.

6 Optische Zonenheizung mit elliptischen Hohlspiegeln

Aus den unter 3.3.1 bis 3.3.8 angestellten Überlegungen folgt, daß eine Zonenheizung mit elliptischen Hohlspiegeln gegenüber anderen optischen Heizverfahren deutliche Vorteile hinsichtlich der realisierbaren Wirkungsgrade aufweist. Optische Heizsysteme mit elliptischen Hohlspiegeln sind durchaus bekannt (z. B. Ofen Sirius der Firma La Physique Appliquee S. A.). Auch zur Züchtung von Einkristallen mittels elliptischer Hohlspiegel sind bereits Arbeiten durchgeführt (29). Jedoch existiert bislang keine systematische Untersuchung der thermischen Eigenschaften solcher Heizsysteme. Um ein Heizsystem hinsichtlich der im Kapitel 4.3 aufgestellten Kriterien optimieren zu können, waren daher grundlegende Arbeiten zum Verständnis optischer Heizsysteme aus Rotationsellipsoiden nötig.

6.1 Offene Anordnung

Elliptische Hohlspiegel komplett mit 150 W Halogenlampen als Heizstrahlern werden z. B. von der Firma Osram angeboten (Best. Nr. 64635). Es handelt sich um Rotationsellipsoide mit Halbachsen $a = 21 \text{ mm}$, $b = 26 \text{ mm}$, e (Exzentrizität) $= 16 \text{ mm}$. Maximal drei solcher Strahler lassen sich an der Peripherie eines Kreises um den gemeinsamen Brennpunkt herum anordnen. Ganz offensichtlich wird bei einer solchen Anordnung die Heizleistung nicht optimal genutzt. Der Anteil der Strahlung, die nicht auf den Reflektor trifft (ca. 40 %), ist verloren. Zudem trifft

nur ein Teil der von der Probe reemittierten Strahlung auf einen der Reflektoren, um wieder in den Prozess eingespeist zu werden. Darüber hinaus stört die recht intensive Streustrahlung die Umgebung. Um Proben unter Schutzgas oder Vakuum aufheizen zu können, müßte zusätzlich ein Quarzrohr angebracht werden. Die dadurch bedingten Absorptionsverluste würden jedoch die ohnehin nicht optimale Leistungsbilanz noch weiter verschlechtern. Offene Anordnungen aus Ellipsoidspiegeln scheiden daher für die weiteren Überlegungen aus.

6.2 Geschlossene Anordnungen

Eine vollständige geschlossene Anordnung von Ellipsoidspiegeln gemäß Abb. 6-1 weist gegenüber den offenen Anordnungen folgende, unmittelbar einzusehende Vorzüge auf:

1. Es wird der größtmögliche Teil der von der Lampe ausgehenden Strahlung erfaßt. Dadurch wird der Wirkungsgrad der Heizung deutlich verbessert.
2. Es tritt kein störendes Streulicht auf, weder von der Lampe, noch von der Probe.
3. Die von der Probe emittierte Strahlung wird in der Umgebung der Heizlampe focussiert und von dort wieder zurück auf die Probe usw. Dies verbessert den Wirkungsgrad der Heizung noch weiter.

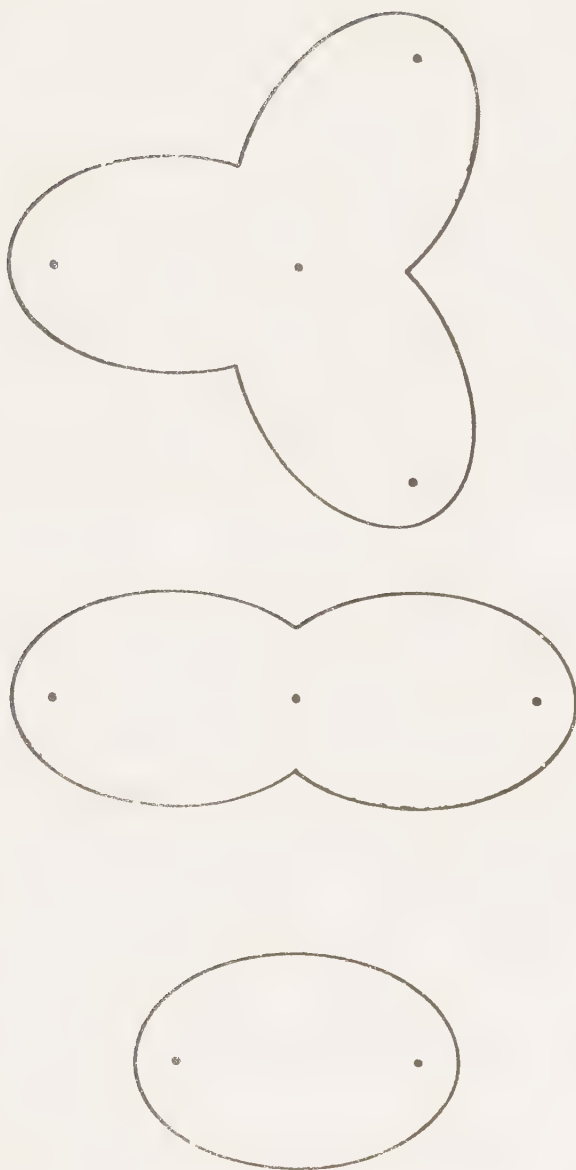


Abb. 6 - 1 Geschlossene Ellipsoid - Konstruktionen

4. Der Ofenraum ist per se ein abgeschlossenes Gehäuse, das durch O-Ringdichtungen und vakuumdichte Drehdurchführungen ohne nennenswerten Aufwand für Schutzgasbetrieb ausgerüstet werden kann.
5. Auf Grund der Focussierungseigenschaften der Ellipsoide wird die mehrfach reflektierte Strahlung nach jedem Reflexionszyklus mehr und mehr ausgeschmiert. Dadurch wird die Umgebung der Probe mitgeheizt. Unter Umständen läßt sich so eine sonst notwendige Nachheizung zur Vermeidung zu steiler Gradienten im wachsenden Kristall vermeiden.

Diese Überlegungen lassen geschlossene Ellipsoidkonstruktionen als nahezu ideale Heizung für kleine Proben, insbesondere für eine Anwendung im SPACELAB erscheinen. Die Abb. 6-1 zeigt mögliche geschlossene Anordnungen von ein, zwei und mehr Ellipsoiden. Außer der Zahl der Ellipsoide kann deren Größe und Achsenverhältnis (Grenzfälle "Zigarre" bzw. "Kugel") variiert werden. Gerade der Mehrfachreflexionsmechanismus bei vollständig geschlossenen Anordnungen läßt einen starken Einfluß der Ellipsoidgeometrie auf die resultierende Strahlungsverteilung im Ofen erwarten. Um ein Gefühl für den Einfluß der variierbaren Parameter auf die Temperaturverteilung zu gewinnen und um möglichst sogar quantitative Vorausagen machen zu können, wurde deshalb ein theoretisches Modell entwickelt und programmiert. Man sieht leicht ein, daß die thermischen Verhältnisse in einem solchen Strahlungsofen sich nicht durch einen geschlossenen Ausdruck darstellen lassen. Man ist daher auf numerische

Verfahren angewiesen. Da die Strahlungsverteilung im Innern eines geschlossenen Hohlraumes dem Wesen nach ein Problem der statistischen Mechanik ist, bot sich eine Monte-Carlo-Simulation des Systems auf dem Rechner als Methode an.

6.3 Rechnungen zur Heizung mit elliptischen Hohlspiegeln

Jeder Körper emittiert in Abhängigkeit von seiner Temperatur elektromagnetische Strahlung. Für ideal schwarze Körper wird dieser Zusammenhang durch den Plank'schen Satz beschrieben:

$$N = \sigma F \cdot T^4$$

N = abgestrahlte Leistung
mit $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^2 \text{ sec K}^4$
F = Oberfläche des Körpers
T = absolute Temperatur

Trifft ein Quant der elektromagnetischen Strahlung auf einen ideal reflektierenden Spiegel, so wird es gemäß dem Reflexionsgesetz reflektiert. Trifft es auf einen ideal schwarzen Körper, so wird es absorbiert und erwärmt denselben. Reale Spiegel reflektieren auftreffende Quanten mit einer Wahrscheinlichkeit, die kleiner als 1 ist. Reale Körper absorbieren ganz analog nur mit einer Wahrscheinlichkeit kleiner als 1. In der Natur emittiert ein Körper in einem gegebenen Zeitintervall eine Vielzahl von Quanten ($\sim 10^{22} \text{ sec}^{-1}$), Austrittsort und -Richtung des einzelnen Quants sind ebenso wie seine Energie

statistisch verteilt. Bei der Monte-Carlo-Simulation auf dem Rechner müssen diese Vorgänge zeitlich "gestreckt" werden:

Austrittsort und Richtung eines einzelnen Quants werden "gewürfelt", anschließend wird das "Schicksal" dieses Quants verfolgt, bis es endlich an einer Oberfläche absorbiert ist. Dieser Vorgang wird nacheinander für ca. 10^4 Quanten wiederholt. Um den Aufwand in erträglichen Grenzen zu halten, mußten bei der praktischen Behandlung folgende, vereinfachende Annahmen gemacht werden:

1. Sowohl die Heizwendel, als auch die Probe (Kristallstab) werden als schwarze Körper angenommen. Für eine > 2000 K heiße Wolframwendel ist diese Annahme gut gerechtfertigt. Bei der Probe ist dies etwas problematischer. Da nicht absorbierte Photonen im System verbleiben und meist nach einigen Hin- und Herreflexionen wieder auf die Probe treffen, ergibt sich jedoch im realen Spiegelofen eine hohe Absorptionswahrscheinlichkeit auch bei nicht ideal schwarzen Probenoberflächen.
2. Die Quanten werden als monochromatisch angenommen. Da die Reflexionseigenschaften der verwendeten Spiegeloberflächen (siehe Abb. 6-9) keine nennenswerte Wellenlängenabhängigkeit zeigen, erscheint diese Annahme berechtigt.

Probleme ergeben sich bei der Behandlung der Wärmeleitung in der Probe. Dies liegt daran, daß die Probe von ihrer Oberfläche gemäß der lokalen Temperatur ebenfalls

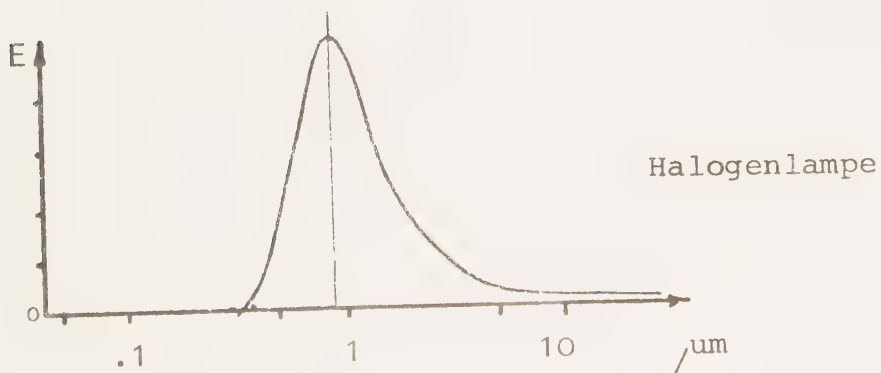
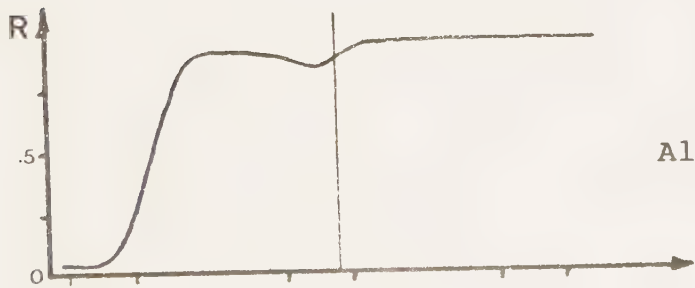
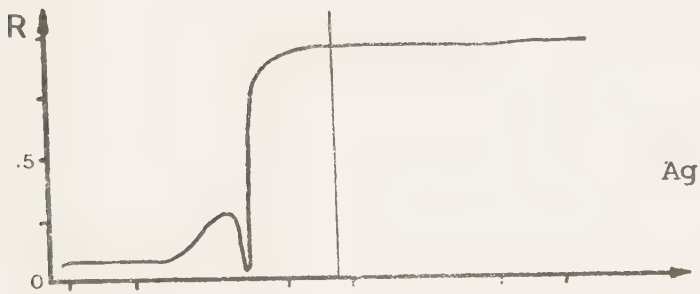
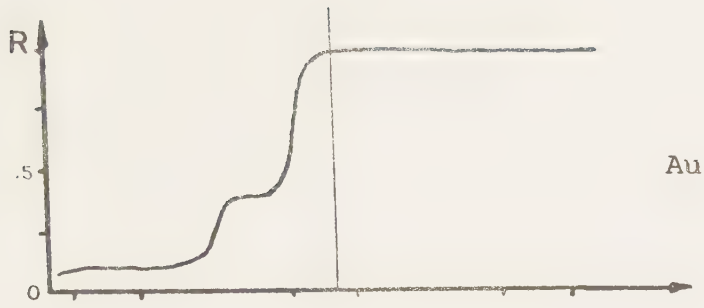


Abb. 6 - 9 Reflektivitäten verschiedener Metalle und Emissionsspektrum einer Halogenlampe
(aus: Landoldt - Börnstein)

Quanten in den Ofenraum emittiert. Die Strahlungsverteilung im thermischen Gleichgewicht ist also von der Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche abhängig und die Temperaturverteilung wieder von der Strahlungsverteilung. Dadurch lassen sich die Randbedingungen zur Lösung der Laplace-Gleichung der Wärmeleitung in der Probe nicht formulieren. Es gleicht dem Münchhausen'schen Versuch, sich am eigenen Schopfe aus dem Sumpf zu ziehen. Könnte man die Strahlungsverteilung im Ofen unabhängig von der Probentemperatur angeben, wäre eine numerische Integration der Laplace-Gleichung analog zu dem Verfahren von Wald und Bell (30) leicht durchzuführen. Damit ließe sich dann die für den Kristallzüchter hochinteressante Temperaturverteilung innerhalb der Probe (in der Schmelzzone und im Kristall) berechnen. Auf Grund der genannten Schwierigkeiten kann das programmierte Modell nur die thermische Leitfähigkeit längs der Probenachse (längs des Kristalls) näherungsweise erfassen. In den Richtungen senkrecht zur Probenachse lassen sich nur die Grenzfälle verschwindender bzw. unendlich guter Leitfähigkeit behandeln. Die praktische Bedeutung des Programms liegt darin, daß die Einflüsse der Systemparameter (Geometrie, Probenradius etc.) auf die resultierende Temperaturverteilung qualitativ richtig wiedergegeben werden. Daraus läßt sich dann eine optimale Auslegung des Ofens im Sinne eines Kompromisses zwischen den widersprüchlichen Anforderungen gewinnen. Zudem lassen sich mit dem Modell die Leistungsgrenzen einer solchen Spiegelheizanlage (Maximaltemperatur in der Probe) bestimmen.

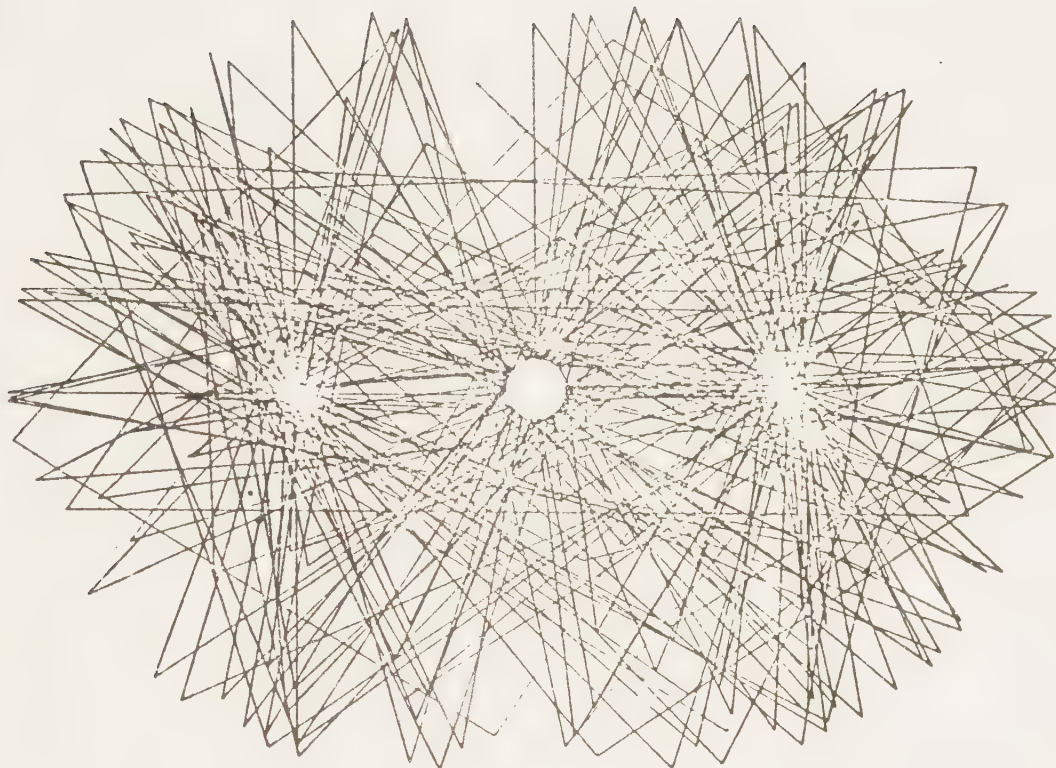


Abb. 6 - 10 Graphische Darstellung des Schicksals von 10 Photonen bei einer Spiegelreflektivität von 0.9 während der Monte-Carlo Simulation des Programms

Bei den Rechnungen können folgende Parameter berücksichtigt werden:

1. Die Ellipsoidgeometrie (Achsenlänge, deren Verhältnis)
2. Die Art der Anordnung (Einfach- oder Doppel-ellipsoid, evtl. auch "höhere" Anordnungen)
3. Die Reflektivität der Oberfläche
4. Der Radius der Sockelbohrungen
5. Die Wendeldimensionen sowie ihr Ort (z. B. absichtliche Defocussierung)
6. Die Wendeltemperatur
7. Der Probenradius
8. Ein Parameter, der der thermischen Leitfähigkeit der Probe Rechnung trägt (näheres zu diesem Problem findet sich im Anhang).

Eine ausführliche Beschreibung des Kalküls sowie das FORTRAN-Listing des Programms findet sich im Anhang.

In Abhängigkeit von diesen Parametern können bestimmt werden:

1. Die Strahlungsverteilung im Ofen
2. Die Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche

sowie bei entsprechenden Modifikationen des Programms:

3. Der erfaßte Raumwinkel (auch für 3- und 4-fach Anordnungen)
4. Der geometrische Weg einzelner Strahlen.

6.4 Ergebnisse der Rechnungen

6.4.1 Einfluß der Spiegelgröße auf seine Focussierungseigenschaften

Abb. 6.4 zeigt den Weg einzelner Strahlen, die von einem Punkt außerhalb des mathematischen Focus auf elliptische Spiegel verschiedener Größe, jedoch gleichen Achsenverhältnisses treffen. Man sieht, daß Strahlen, die unter gleichem Winkel von Punkten, die gleich weit aus den jeweiligen Foci ausgelenkt sind, im gleichen Punkt der Zielebene wieder zusammentreffen.

Ergebnis:

Die Focussierungseigenschaften sind von der Größe des Spiegels unabhängig, solange das Achsenverhältnis beibehalten wird. Man kann also die Spiegelkörper unbedenklich vergrößern, z. B. um die Flächenbelastung zu vermindern.

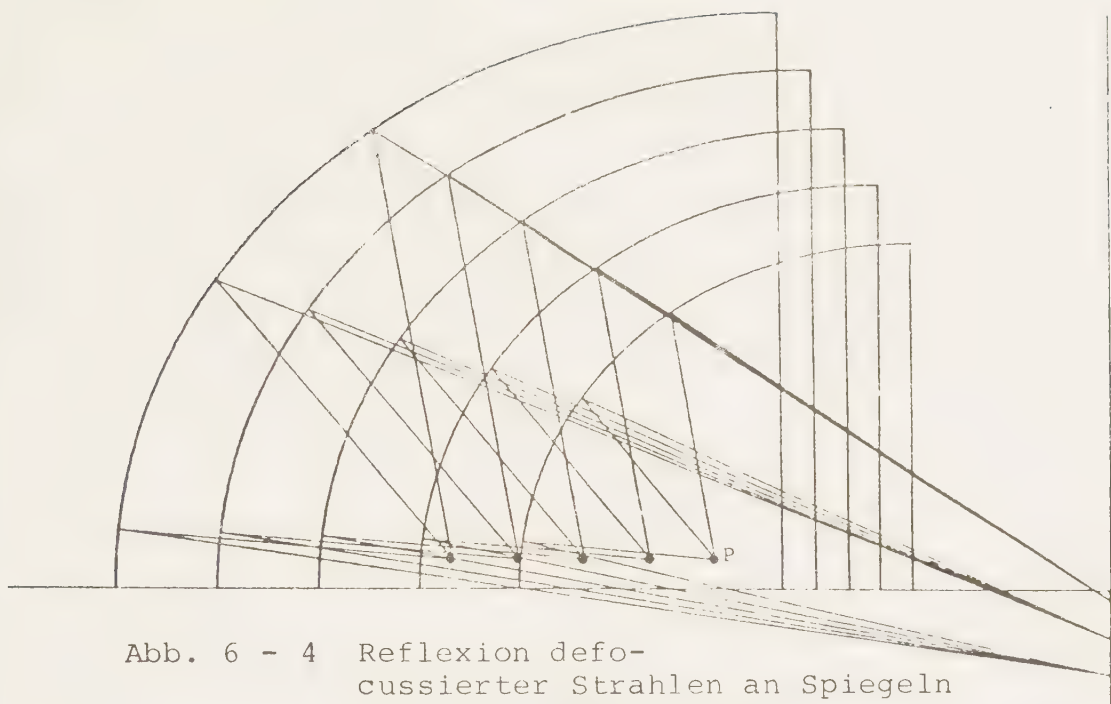


Abb. 6 - 4 Reflexion defocussierter Strahlen an Spiegeln gleicher Exzentrizität

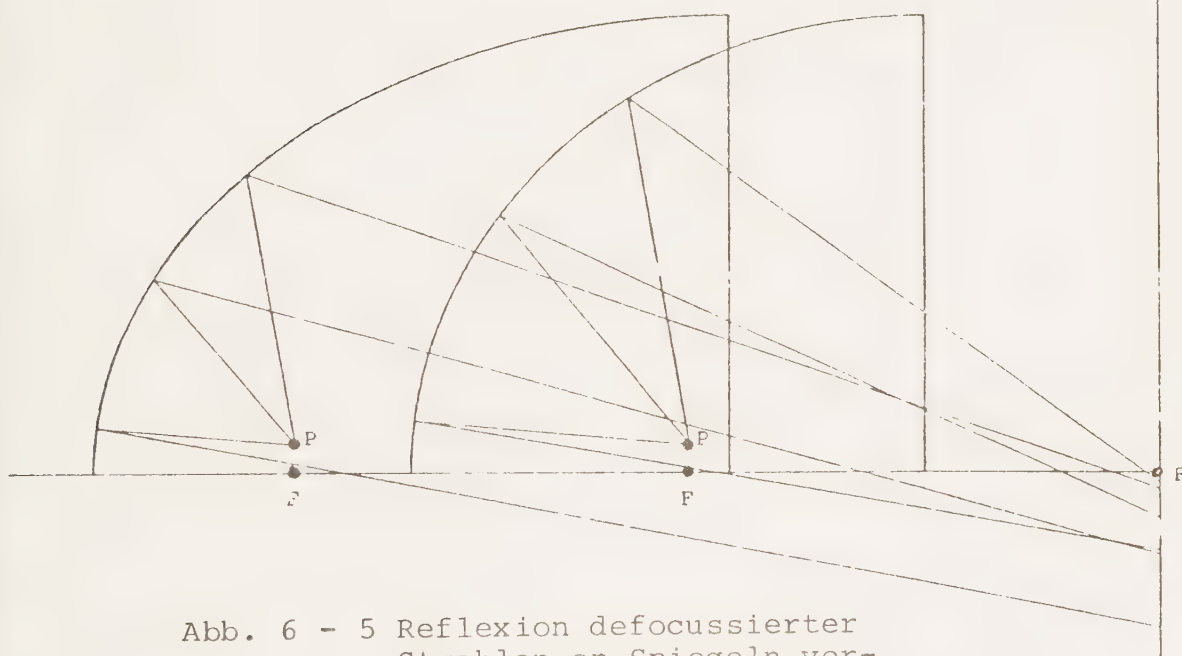


Abb. 6 - 5 Reflexion defocussierter Strahlen an Spiegeln verschiedener Exzentrizität

6.4.2 Einfluß des Achsenverhältnisses auf die Focussierungseigenschaften

Abb. 6-5 zeigt den Weg einzelner Strahlen, die unter gleichem Winkel von Punkten, die jeweils gleich weit aus den mathematischen Foci ausgelenkt sind, auf elliptische Spiegel mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen treffen.

Ergebnis:

Die Focussierungseigenschaften werden mit zunehmendem Achenverhältnis $a : b$ schlechter.

Dies wird in Abb. 6-6 weiter veranschaulicht. Die Abbildung zeigt die Einschüsse der Photonen auf eine Zielebene im Focus. Zusätzlich sind maßstabsgetreu die Aufrisse der verwendeten Wendeln eingezeichnet.

6.4.3 Einflüsse der Spiegelgeometrie auf den erfaßten Raumwinkel (Effizienz)

Bei einem Spiegelofen, der aus einem einzigen vollständig geschlossenen Rotationsellipsoid besteht, werden unabhängig von den Spiegelparametern stets alle Strahlen focussiert.

Der erfaßte Raumwinkel ist stets 4π . Werden mehrere Rotationsellipsoide zu einem Spiegelofen zusammengestellt, so müssen jeweils Teile der Spiegelkappen abgeschnitten werden. Dadurch vermindert sich der erfaßte Raumwinkel und damit auch die Effizienz der

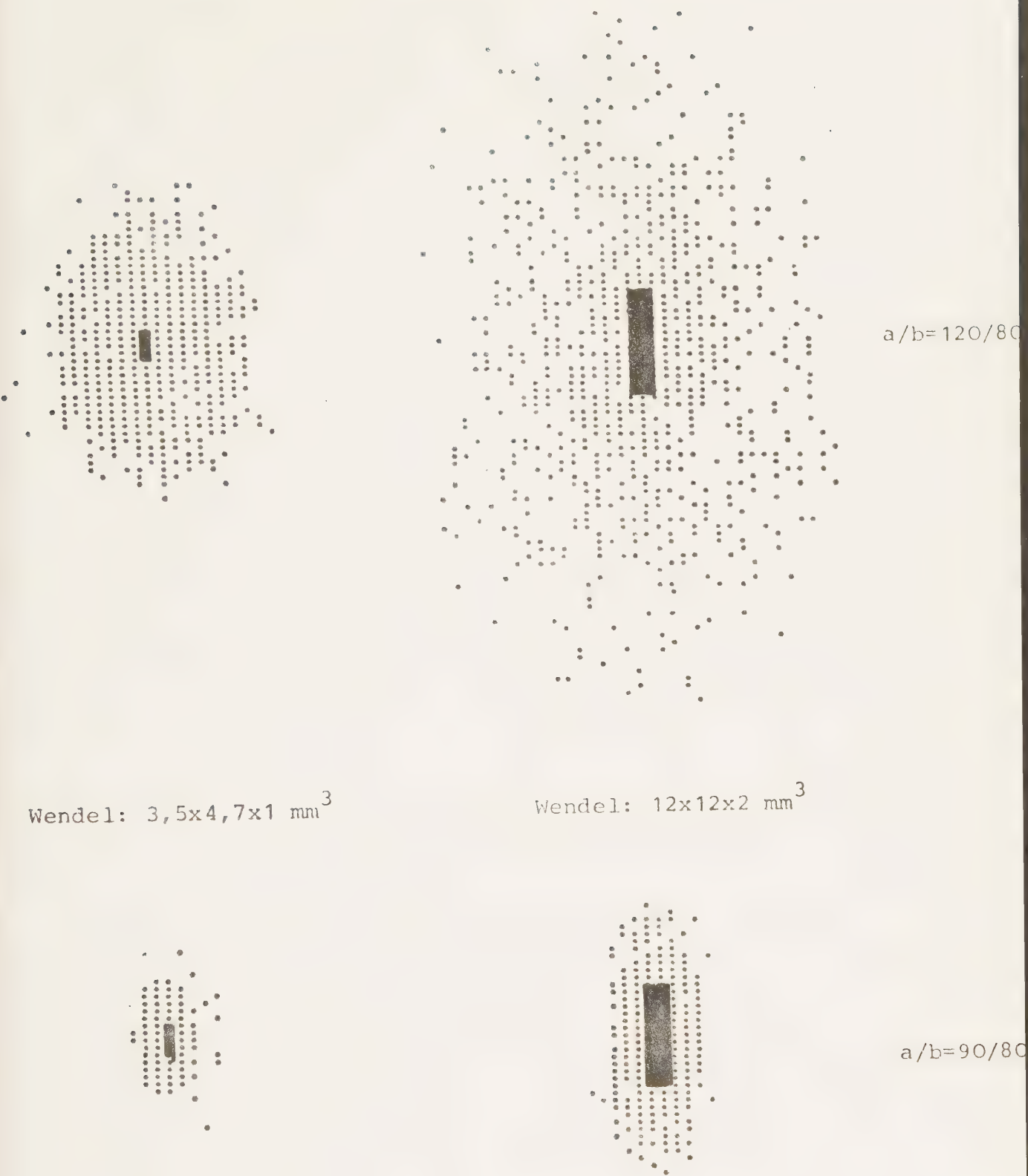


Abb. 6 - 6 Einschüsse von Photonen in eine Zielebene im Focus für verschiedene Spiegelgeometrien und verschiedene Wendelgrößen. Die schwarzen Rechtecke sind die Projektionen der Wendeln

Heizung. Das Verhältnis der abzuschneidenden Spiegelflächen zum verbleibenden Rest hängt offensichtlich von der Anzahl der Spiegel und von deren Achsenverhältnis ab. Abb. 6-7 zeigt den erfaßten Raumwinkel in Abhängigkeit von den Achsenverhältnissen für 1-, 2-, 3- und 4-fach Spiegelanordnungen (berechnet mit einer modifizierten Programmversion).

Ergebnis:

Der erfaßte Raumwinkel nimmt bei Mehrfach-Ellipsoidanordnungen mit dem Achsenverhältnis $a : b$ ab. Des weiteren verschlechtert sich der Wirkungsgrad mit der Anzahl der verwendeten Spiegel. Hohe Effizienz und gute Focussierung bei guter thermischer Symmetrie sind also sich widersprechende Forderungen.

6.4.4 Symmetrie der Temperaturverteilung bei Einfach- und Doppelellipsoid-Anordnungen

Abb. 6-8 zeigt den Verlauf der Temperatur längs des Umfangs einer zylindrischen Probe. (Schnitt einer Ebene durch den Focus mit dem Zylinder). Die eine Kurve entspricht der Temperaturverteilung bei der Heizung in einem Einfach-Ellipsoid, die andere im Doppel-Ellipsoid bei sonst gleicher Geometrie. Eine Wärmeleitung in der Probe wurde nicht berücksichtigt. In den realen Anordnungen werden die Temperaturgradienten daher etwas kleiner sein.

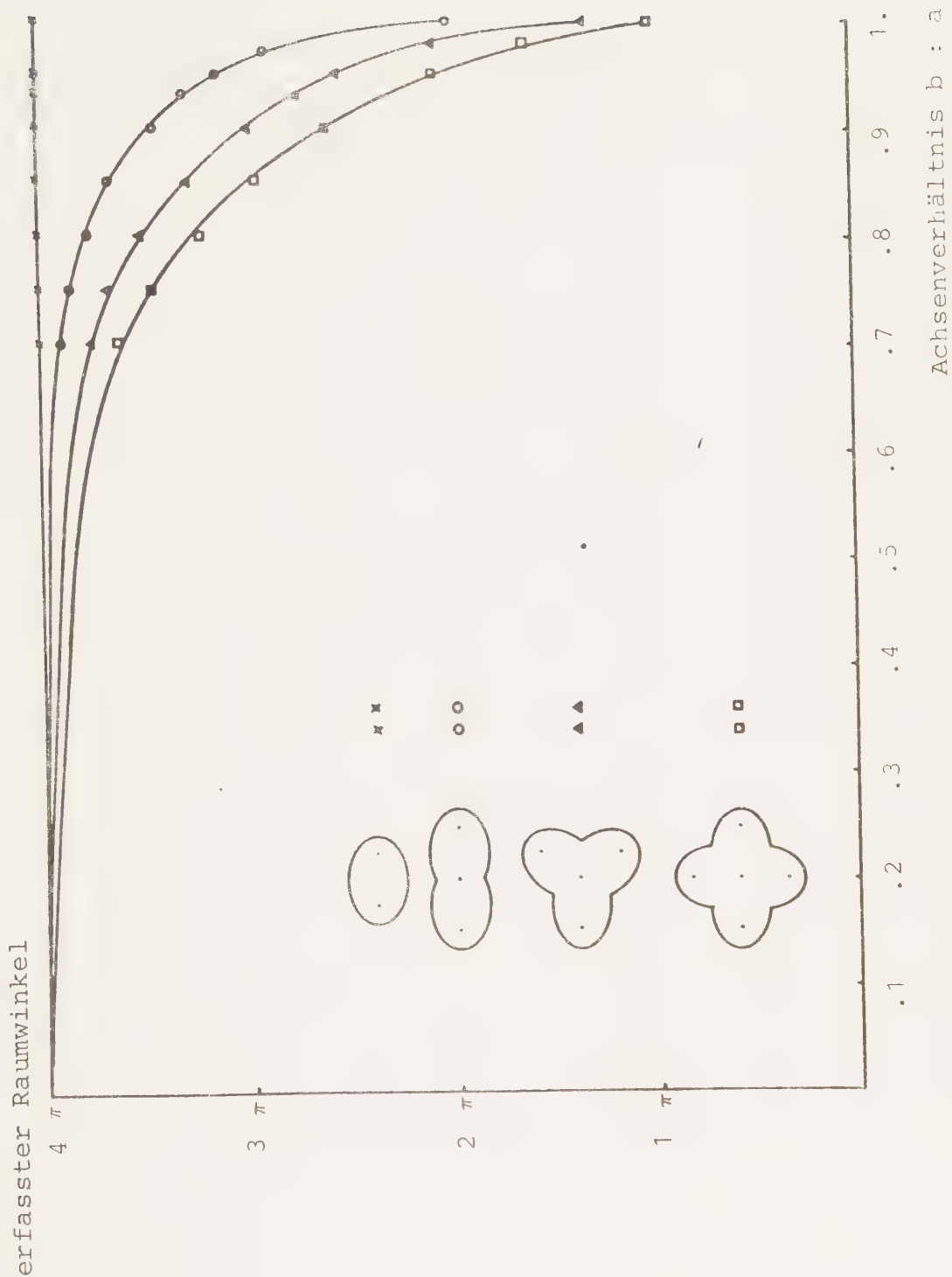


Abb. 6 - 7 erfaßter Raumwinkel als Funktion von Achsenverhältnis und Spiegelzahl für geschlossene Ofenkonstruktionen

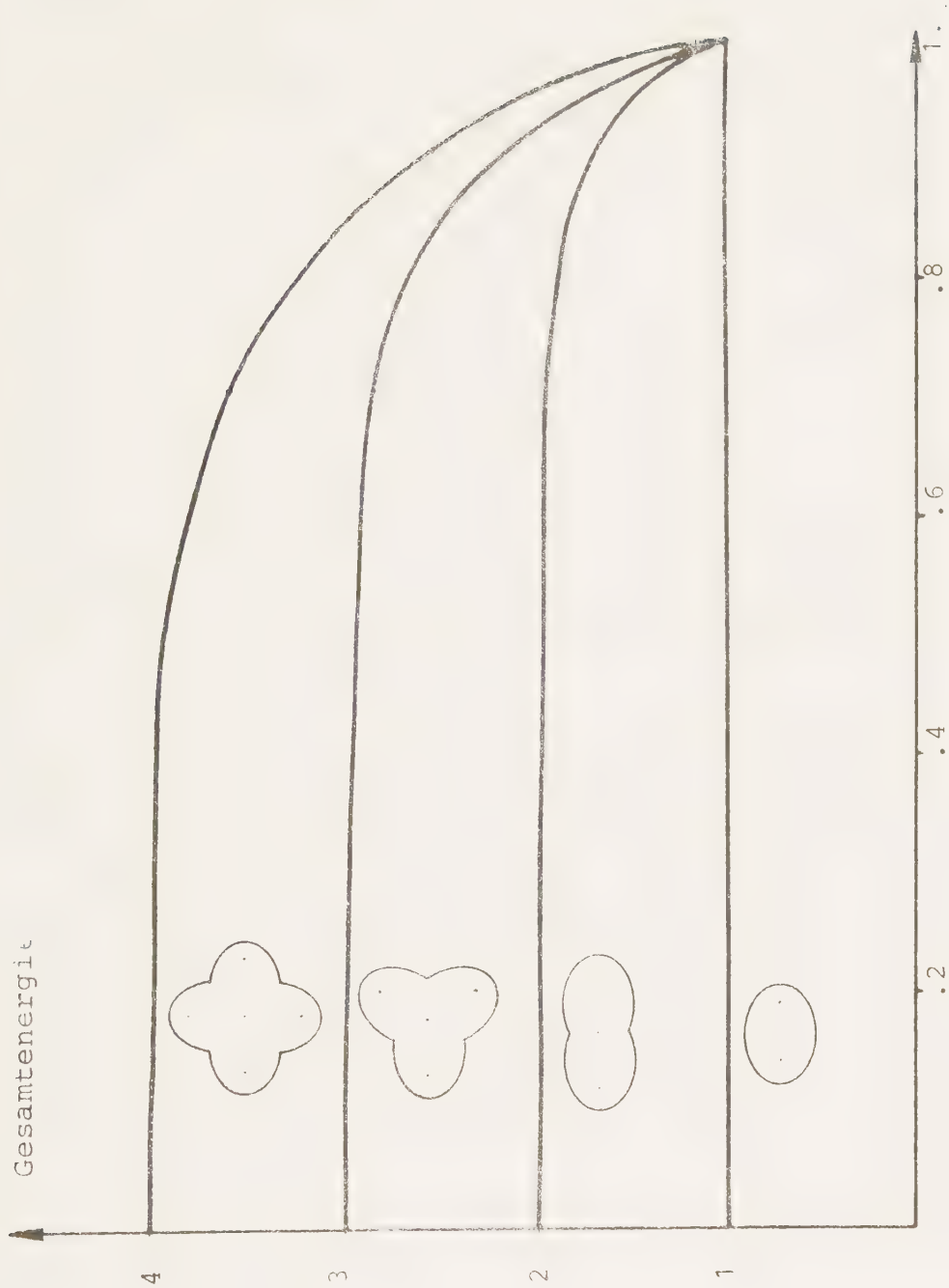


Abb. 6 - 7a Verfügbare Gesamtenergie bei 1, 2, 3 und 4 - fach Anordnungen mit jeweils gleichen Strahlern als Funktion des Achsenverhältnisses

OFENTYP	DOPPEL	DOPPEL	DOPPEL	
HALBACHSEN A/B	90 / 80	90 / 80	90 / 80	
REFLEKTIVITAET [%]	60	80	95	
LAMPENTYP (OSRAM)	400	400	400	
EINBAULAGE	QUER	QUER	QUER	
HEIZLEISTUNG [WATT]	460	460	460	
DEFOCUSSIERUNG [MM]	0	0	0	
STABRADIUS [MM]	5	5	5	

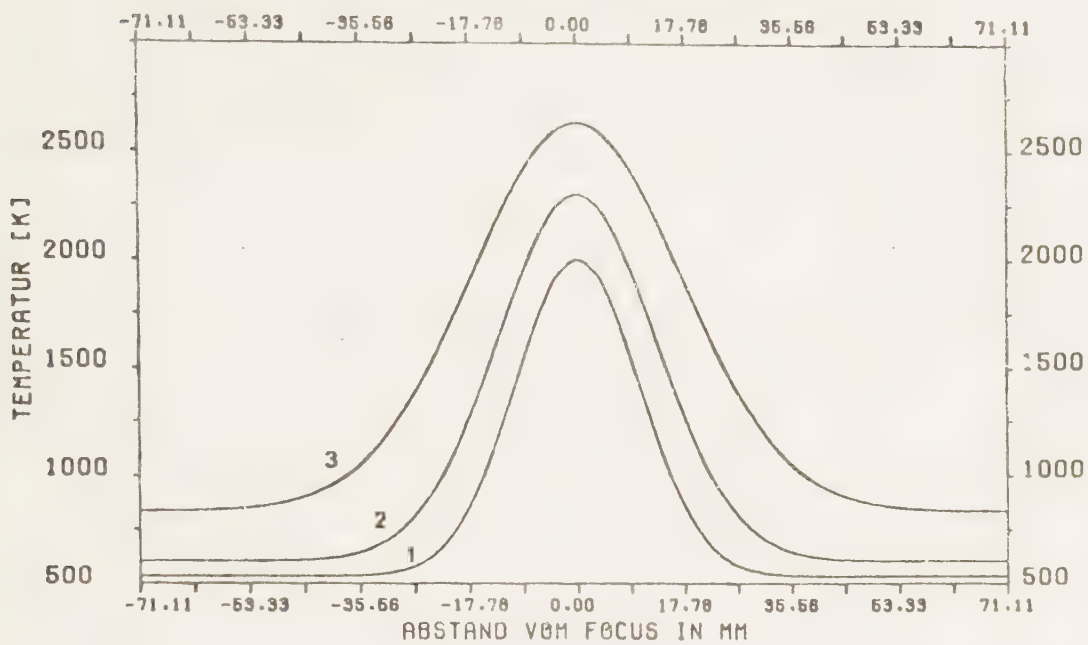


Abb. 6 - 9

	KURVE 1	KURVE 2	KURVE 3	KURVE 4
OFENTYP	MONO	DOPPEL		
HALBACHSEN A/B	90 / 80	90 / 80		
REFLEKTIVITAET [%]	90	90		
LAMPENTYP (OSRAM)	400	400		
EINBAULAGE	QUER	QUER		
HEIZLEISTUNG [WATT]	230	460		
DEFOCUSSIERUNG [MM]	0	0		
STABRADIUS [MM]	5	5		

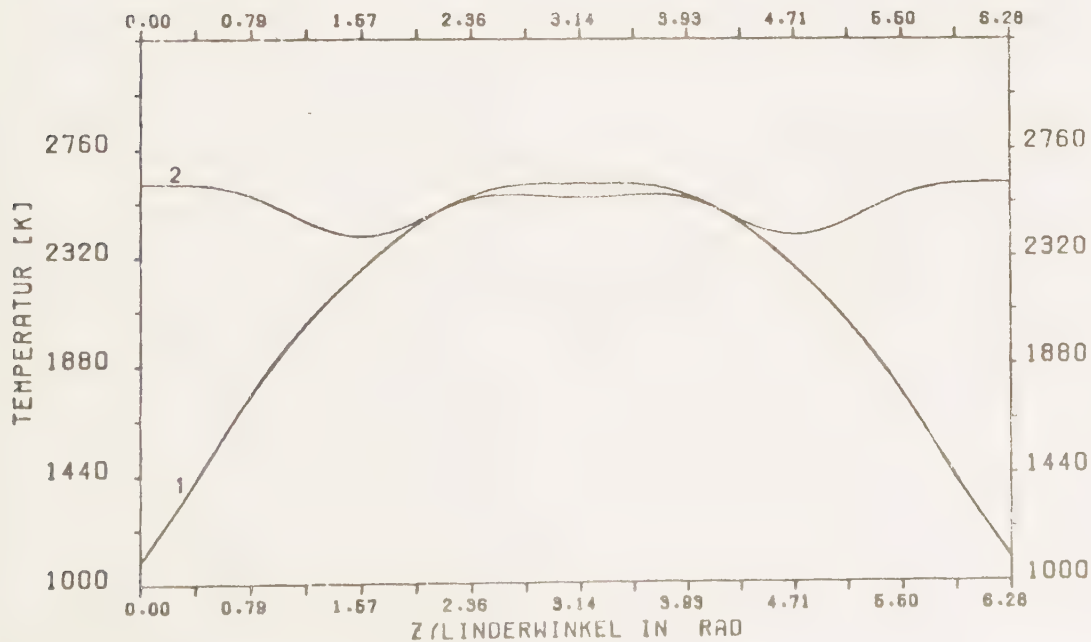


Abb. 6 - 8

Ergebnis:

Wegen der starken Abweichung der Temperaturverteilung von der angestrebten Zylindersymmetrie beim Einfach-Ellipsoid ist dieses trotz der bestechenden Effizienz zur Züchtung von Einkristallen nicht geeignet.

6.4.5 Abhängigkeit der erreichbaren Temperaturen von der Reflektivität der Spiegel

Abb. 6-9 zeigt den Temperaturverlauf längs einer zylindrischen Probe in Abhängigkeit von der Reflektivität der Spiegel.

Ergebnis:

Wegen des "Mehrfach-Reflexionsmechanismus" hängt die erzielte Probentemperatur bei gegebener Heizleistung drastisch von der Reflektivität der Spiegel ab. Hohen Oberflächengüten ist daher große Aufmerksamkeit zu widmen.

6.4.6 Abhängigkeit der Temperaturverteilung von der Spiegelgeometrie

Abb. 6-10 zeigt die Temperaturverteilung längs einer zylindrischen Probe in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis der Spiegel.

OFENTYP	DOPPEL	DOPPEL	DOPPEL	
HALBACHSEN A/B	100 / 80	100 / 80	100 / 80	
REFLEKTIVITAET [%]	90	90	90	
LAMPENTYP (OSRAM)	800	400	100	
EINBAULAGE	QUER	QUER	QUER	
HEIZLEISTUNG [WATT]	900	400	120	
DEFOKUSSIERUNG [MM]	0	0	0	
STABRADIUS [MM]	5	5	5	

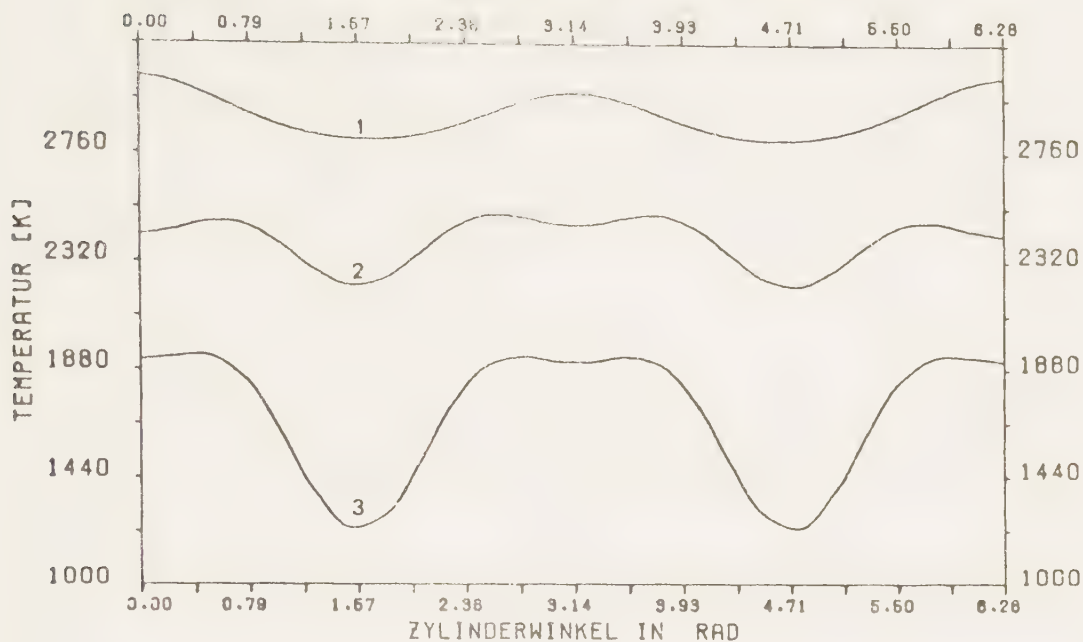


Abb. 6 - 11

	KURVE 1	KURVE 2	KURVE 3	KURVE 4
OFENTYP	DOPPEL	DOPPEL		
HALBACHSEN A/B	75 / 75	111 / 89		
REFLEKTIVITAET [%]	90	90		
LAMPENTYP (OSRAM)	400	400		
EINBAULAGE	QUER	QUER		
HEIZLEISTUNG [WATT]	460	460		
DEFOKUSSIERUNG [MM]	0	0		
STABRADIUS [MM]	5	5		

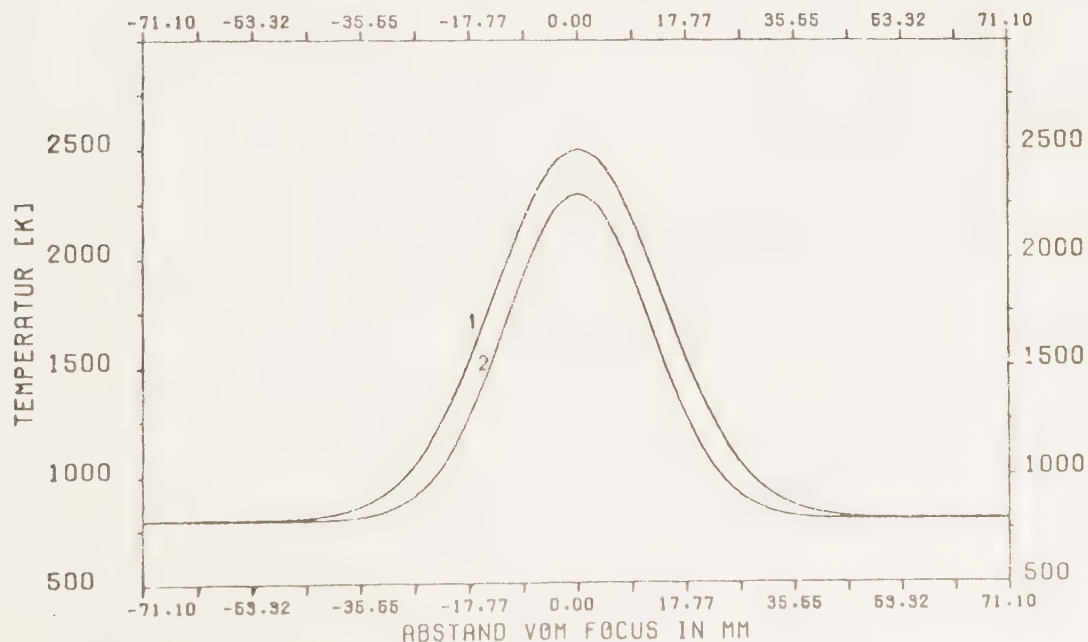


Abb. 6 - 10

Ergebnis:

Mit zunehmendem Achsenverhältnis $a : b$ wird die Temperaturverteilung flacher, da die Focussierungseigenschaften der Spiegel schlechter werden. Durch Änderung des Achsenverhältnisses kann also die achsiale Temperaturverteilung und damit die Form der Phasengrenzfläche beeinflußt werden.

6.4.7 Abhängigkeit der Temperaturverteilung von der Wendelgröße, -Position und Orientierung

Abb. 6-11 zeigt die radiale Temperaturverteilung auf einer zylindrischen Probe für verschiedene Wendelgrößen. Da stets mit der gleichen Wendeltemperatur gerechnet wurde, wird mit der größeren Wendel entsprechend der höheren Heizleistung auch eine höhere Endtemperatur erreicht.

Ergebnis:

Wie zu erwarten, wird die Rotationssymmetrie der Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche mit zunehmender Wendelgröße besser. Da bei großen Wendeln aber auch mehr Strahlen an der Probe vorbeifliegen, wird dies mit einer verminderten Effizienz erkauft.

Abb. 6.-12 zeigt die Temperaturverteilung längs der Probe bei Wendelstellungen parallel und senkrecht zur Probenachse. Abb. 6.-13 den Einfluß einer absichtlichen Defocussierung.

	KURVE 1	KURVE 2	KURVE 3	KURVE 4
OFENTYP	DOPPEL	DOPPEL		
HALBACHSEN A/B	90 / 80	90 / 80		
REFLEKTIVITAET [%]	90	90		
LAMPENTYP (OSRAM)	400	400		
EINBAULAGE	QUER	QUER		
HEIZLEISTUNG [WATT]	460	460		
DEFOKUSSIERUNG [MM]	0	5		
STABRADIUS [MM]	5	5		

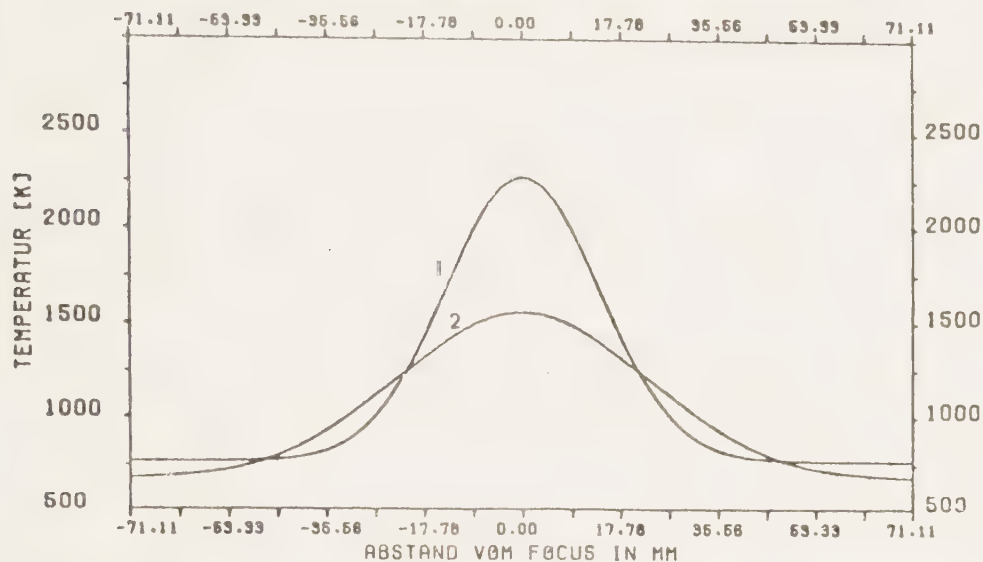


Abb. 6 - 13

	KURVE 1	KURVE 2	KURVE 3	KURVE 4
OFENTYP	DOPPEL	DOPPEL		
HALBACHSEN A/B	100 / 80	100 / 80		
REFLEKTIVITAET [%]	90	90		
LAMPENTYP (OSRAM)	400	400		
EINBAULAGE	QUER	LAENGS		
HEIZLEISTUNG [WATT]	460	460		
DEFOKUSSIERUNG [MM]	0	0		
STABRADIUS [MM]	5	5		

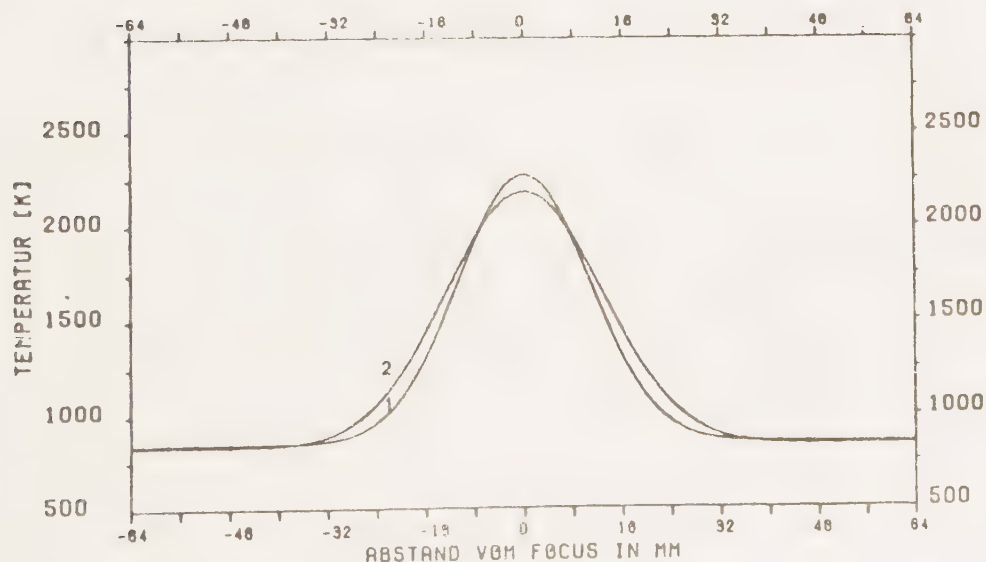


Abb. 6 - 12

Ergebnis:

Durch absichtliches Defocussieren der Wendel können die Temperaturgradienten längs der Probe verringert werden. Dabei geht natürlich Heizleistung verloren.

6.4.8 Abhängigkeit der Probentemperatur vom Probenradius

Abb. 6-14 zeigt den Temperaturverlauf am Umfang zweier Proben mit verschiedenem Radius.

Ergebnis:

Bei gegebener Heizleistung (Wendeltemperatur) hängt die erreichbare Maximaltemperatur stark vom Radius der Probe ab. Dies ist auf Grund der entsprechend höheren Strahlungsverluste auch zu erwarten. Des weiteren wird die Temperatursymmetrie mit zunehmendem Probenradius rasch schlechter.

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die gezeigten Beispiele sind nur ein ausgewählter Teil der insgesamt durchgeführten Berechnungen. Sie veranschaulichen jedoch den Einfluß der wichtigsten Parameter auf die thermischen Eigenschaften von elliptischen Spiegelöfen.

	KURVE 1	KURVE 2	KURVE 3	KURVE 4
OFENTYP	DOPPEL	DOPPEL		
HALBACHSEN A/B	90 / 80	90 / 80		
REFLEKTIVITAET [%]	90	90		
LAMPENTYP (OSRAM)	400	400		
EINBAULAGE	QUER	QUER		
HEIZLEISTUNG [WATT]	460	460		
DEFOCUSSIERUNG [MM]	0	0		
STABRADIUS [MM]	4	8		

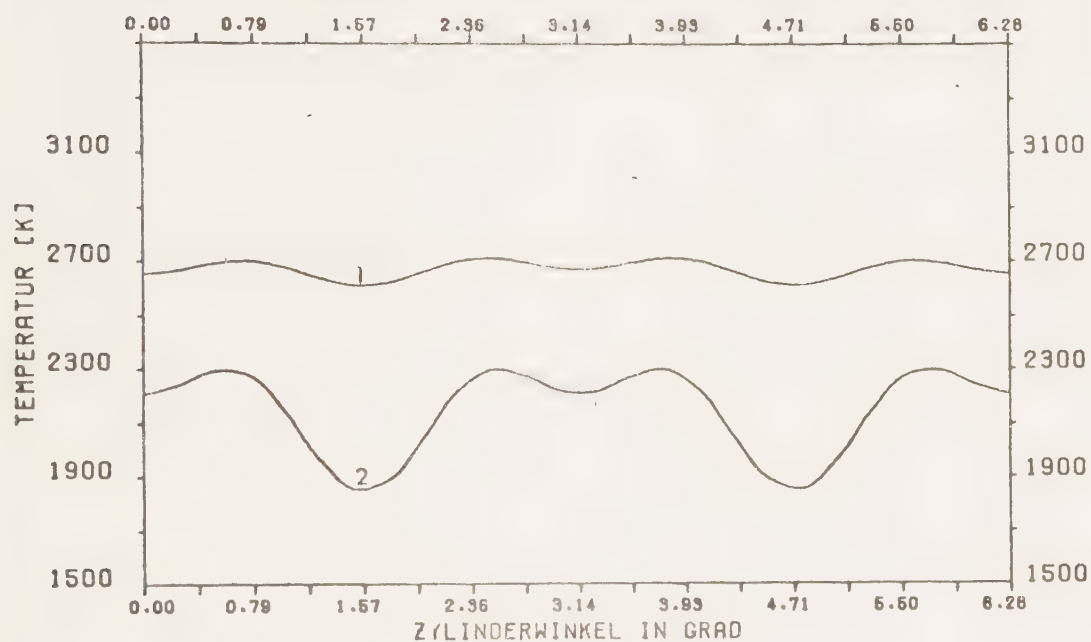


Abb. 6 - 14

Zusammenfassend kann man sagen:

1. Vollständig geschlossene Strahlungsöfen aus elliptischen Hohlspiegeln sind außerordentlich effiziente Heizquellen zur Heizung kleiner (ca. 1 cm^3) Probenvolumina. So reichen z. B. in einem Doppelellipsoidofen 800 W, um in einem 10 mm starken Korundstab eine Schmelzzone von ca. 15 mm Höhe zu erzielen (Smpkt. $2045\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bei einer Probe von 8 mm Durchmesser genügten ca. 50 W, um eine Zone von 15 mm Länge auf $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufzuheizen (GaSb aus Ga-Flux) (experimentell bestimmte Werte).
2. Eine perfekte Zylindersymmetrie des Temperaturfeldes kann nicht erzielt werden. Jede Verbesserung diesbezüglich muß mit Einbußen an Effizienz erkaufte werden. In der Praxis werden diese Temperaturdifferenzen jedoch durch die Drehung des wachsenden Kristalls um seine Achse auf Grund seiner thermischen Trägheit ausgeglichen. Hinzu kommt noch der Rühreffekt in der Schmelze sowie die Erstarrungswärme des Materials. Beide wirken ebenfalls den Temperaturunterschieden entgegen.
3. Durch geeignete Wahl der Ellipsoid- und Wendelparameter läßt sich der Temperaturgradient längs der Probe und natürlich auch in der mobilen Zone variieren. Dies ist von Bedeutung, wenn eine bestimmte Form der Phasengrenzfläche erzielt werden muß, um einkristallines Wachstum zu erreichen.

4. Die Doppel ellipsoid-Konstruktion stellt einen guten Kompromiß zwischen erwünschter Effizienz, thermischer Symmetrie und einfacher Konstruktion dar. Daher wurde diese Form für die Durchführung der Zonenschmelzversuche gewählt. Für die Gaszonenzüchtung eignet sich im Prinzip auch ein Einfach ellipsoid-Ofen, da die Ampulle nur einseitig aufgehängt werden muß. Die Züchtungsachse fällt dann mit der Ofenachse zusammen. Auf diese Weise kann neben der hohen Effizienz auch eine nahezu ideale Zylindersymmetrie erzielt werden.

5. Die maximal erreichbare Probertemperatur ist stets niedriger als die Temperatur des Heizstrahlers. Dies folgt z. B. aus der Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobile zweiter Art. Die Rechnungen zeigen jedoch, daß die Temperatur der Wendel nahezu erreicht werden kann, wenn die Probe kleiner ist als diese. Die Reflektivität der Spiegel beeinflußt wesentlich die erreichbare Endtemperatur. Somit können unter Annahme realistischer Reflektivitätswerte (0.95) bei Verwendung von Wolfram-Lampen mit Halogen-Füllung (max. Arbeitstemperatur ca. 3000 K) Probertemperaturen um ca. 2700 K (ca. 2400 °C) erreicht werden.
Noch höhere Temperaturen können mit Hilfe von Gas-Entladungslampen erzielt werden. Xenon-Hochdrucklampen haben Farbtemperaturen von ca. 6000 K. Ihre Leuchtdichte entspricht jedoch nicht der eines schwarzen Körpers. Die mit diesen Lampentypen erzielbaren Temperaturen dürften bei ca. 3700 K liegen.

Die praktische Realisierung der Spiegelöfen wird noch von A. Eyer ausführlich beschrieben werden (17). Sie wird deshalb an dieser Stelle nur kurz abgehandelt.

Auf Grund der vorangegangenen Berechnungen wurde ein Doppel ellipsoid-Ofen mit Halbachsen $a = 90 \text{ mm}$, $b = 80 \text{ mm}$ als geeigneter Kompromiß zwischen den sich widersprechenden Forderungen nach hoher Effizienz, guter thermischer Symmetrie, guten Focussiereigenschaften und einfacher technischer Realisierbarkeit angesehen. Da stets mit einem gewissen Abdampfen der Proben zu rechnen ist, sollten die Spiegeloberflächen leicht zu regenerieren sein. Weil Aluminium nach Silber die besten Reflexionseigenschaften im interessierenden Wellenbereich zwischen $0,35 \mu$ und 4μ aufweist, bot sich Aluminium als Material für die Spiegelkörper an. Da sich Reinaluminium nicht gut bearbeiten läßt, andererseits aber Legierungsbestandteile das Reflexionsvermögen mindern, wurde eine Legierung von Aluminium mit 3 % Magnesium gewählt. Diese Legierung läßt sich noch bearbeiten, kann gut poliert werden und hat gute Reflexionseigenschaften. Um die Reflektivität der polierten Oberfläche zu verbessern, kann man noch eine Schicht von Silber aufdampfen. Da diese Schicht aber bei jeder Überholung der Spiegel herunterpoliert und anschließend neu aufgebracht werden muß, wurde im praktischen Betrieb darauf verzichtet. Beim Einsatz des Spiegelofens im SPACELAB sollten jedoch mit Silber beschichtete Spiegel verwendet werden. Abb. 6-15 zeigt die derzeitige Ausführung des Spiegelofens. Alle Ofenteile sind mit o-Ringdichtungen gegeneinander abgedichtet. Die Dreh-Ziehstangen laufen durch vakuumdichte Dreh-Schiebedurchführungen. Somit ist der Betrieb des Ofens mit Schutzgasatmosphäre möglich. Als Lampen finden entweder handelsübliche 400 W Halogenlampen der Firma Osram

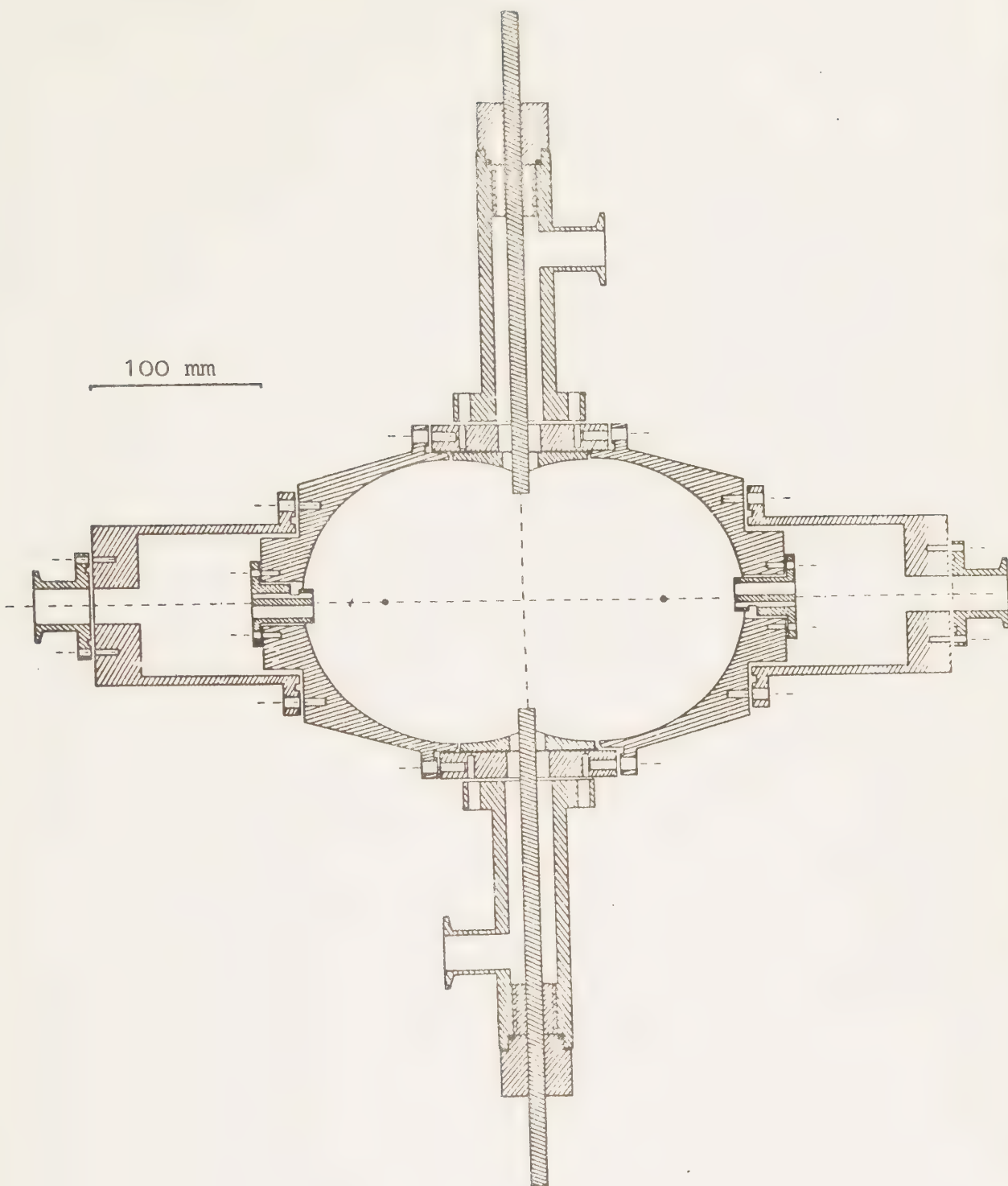


Abb. 6 - 15 Realisierung eines Vakuumdichten Spiegel-
ofens mit Dreh- Schiebedurchführungen

Abb. 6 - 16 Gesamtansicht der Spiegelheizanlage mit
Vakuum- und Schutzgasversorgung

Verwendung oder aber selbstgewickelte, offene Wendeln aus 0.9 mm starkem Wolframdraht. Letztere werden vor allem bei der Züchtung von Silizium durch tiegelfreies Zonenschmelzen verwendet. Der Lampenkolben kann hierbei entfallen, da die Si - Züchtung ohnehin unter Schutzgas stattfindet. Die selbstgewickelten Wendeln sind in ihrer Größe der ca. $15 \times 20 \text{ mm}^2$ großen Schmelzzone gut angepaßt. Sie erweisen sich als wesentlich robuster, als die handelsüblichen Halogenlampen. Die Abb. 6 - 16 zeigt einen Spiegelofen zusammen mit der nötigen Dreh- Ziehmechanik sowie der Vakuum- und Schutzgasversorgung. Insbesondere die Ausführung des Vakuum- Systems ist recht problematisch, da die angestrebte hohe Effizienz des Ofens nur kleine Durchführungen im Spiegelkörper zuläßt, zur Erzielung eines guten Vakuums jedoch große Pumpquerschnitte nötig sind. Zur Gas- Zonenzüchtung wird ein entsprechender Doppelellipsoidofen ohne Vakuum- und Schutzgasversorgung verwendet.

7 Vorbereitung des ZnS-Gaszonen-Züchtungs- suches

7.1 Allgemeines

Die Züchtung aus der Schmelze (Czochralski, Bridgman) ist die verbreitetste Methode zur Züchtung größerer Einkristalle. Sie bietet den Vorteil hoher, von keinem anderen Verfahren erreichbarer Wachstumsgeschwindigkeiten, vermeidet die Gefahr von Lösungsmiteleinschlüssen und ungewollter Dotierung und ist wesentlich einfacher zu beherrschen als die übrigen Techniken. Dennoch gibt es zahlreiche Fälle, bei denen auf andere Verfahren, etwa der

Lösungszüchtung oder der Züchtung aus der Gasphase ausgewichen werden muß. Dies ist stets dann der Fall, wenn die Züchtung bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur durchgeführt werden muß. Hierfür kann es eine ganze Reihe von Gründen geben:

1. Die Schmelztemperatur liegt so hoch, daß sie mit der verfügbaren Technologie nur schwer zu beherrschen ist (z. B. weil kein geeignetes Tiegelmaterial existiert).
2. Die zu kristallisierende Substanz weist am Schmelzpunkt bereits einen schwer beherrschbaren hohen Dampfdruck auf.
3. Der Kristall durchläuft zwischen Schmelztemperatur und Zimmertemperatur einen oder mehrere Phasenübergänge, d. h. die gewünschte Struktur existiert nur bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts.
4. Bei hohen Temperaturen ist die Gleichgewichtskonzentration von Punktdefekten entsprechend der Boltzmannschen Beziehung hoch. Bei hohen Temperaturen gezüchtete Kristalle weisen daher eine hohe Konzentration von Punktdefekten auf. Da diese Konzentration nicht der Gleichgewichtskonzentration bei niedrigeren Temperaturen entspricht, kann dies zudem während des Abkühlens zur Kondensation der Punktdefekte zu Versetzungsschleifen führen (swirls).
5. Die kritische Schubspannung eines Kristalls erniedrigt sich mit steigender Temperatur.

Bei hohen Temperaturen genügt daher eine kleinere Energie zur Versetzungsbildung. Bei hohen Temperaturen gezüchtete Kristalle sind i. a. stärker versetzt.

Abb. 7-1 zeigt eine typische Anordnung zur Züchtung von Kristallen aus der Gasphase. Der wachsende Kristall ist vom Nährmaterial durch eine Gaszone der Länge l getrennt. Die wachsende Kristallfront hat die Temperatur T_0 , die Front des Nährmaterials die Temperatur T_1 . Die Temperaturdifferenz $T_1 - T_0$ bedingt einen entsprechenden Unterschied im chemischen Potential zwischen Nährfront und Wachstumsfront. Dieser Potentialunterschied ist die treibende Kraft für den Fluß des Materials über die Gaszone. Der Materialfluß kann, je nach Art des Systems, durch reine Sublimation, chemischen Transport mittels eines Lösungsgases oder auch durch eine Überlagerung aus beiden Mechanismen erfolgen.

Wie bei allen Kristallisationsprozessen existiert auch bei Gaszüchtung notwendig ein Temperaturgradient längs der mobilen Phase. Zusammen mit der Erdbeschleunigung kann dies zu Konvektionsströmungen führen, deren Charakter durch den Wert der Rayleigh-Zahl des Systems bestimmt ist. Überschreitet die Rayleigh-Zahl einen bestimmten, kritischen Wert, so schlägt der Charakter der Strömung von laminar nach turbulent um (31). Bei mittleren Rayleigh-Zahlen sind periodische Konvektionsinstabilitäten beobachtet worden (32), bei höheren Rayleigh-Zahlen ist die Strömung völlig turbulent. Instabile Konvektionsschwankungen führen zu Temperatur- und Übersättigungsschwankungen vor der wachsenden Kristallfront, die Anlaß zu Wachstumsstörungen geben können. Unter Schwerelosigkeit entfallen diese unerwünschten Effekte vollständig. Eine Marangoni-Konvektion wie bei der Züchtung aus flüssiger Phase existiert bei der Züchtung aus der Gasphase nicht.

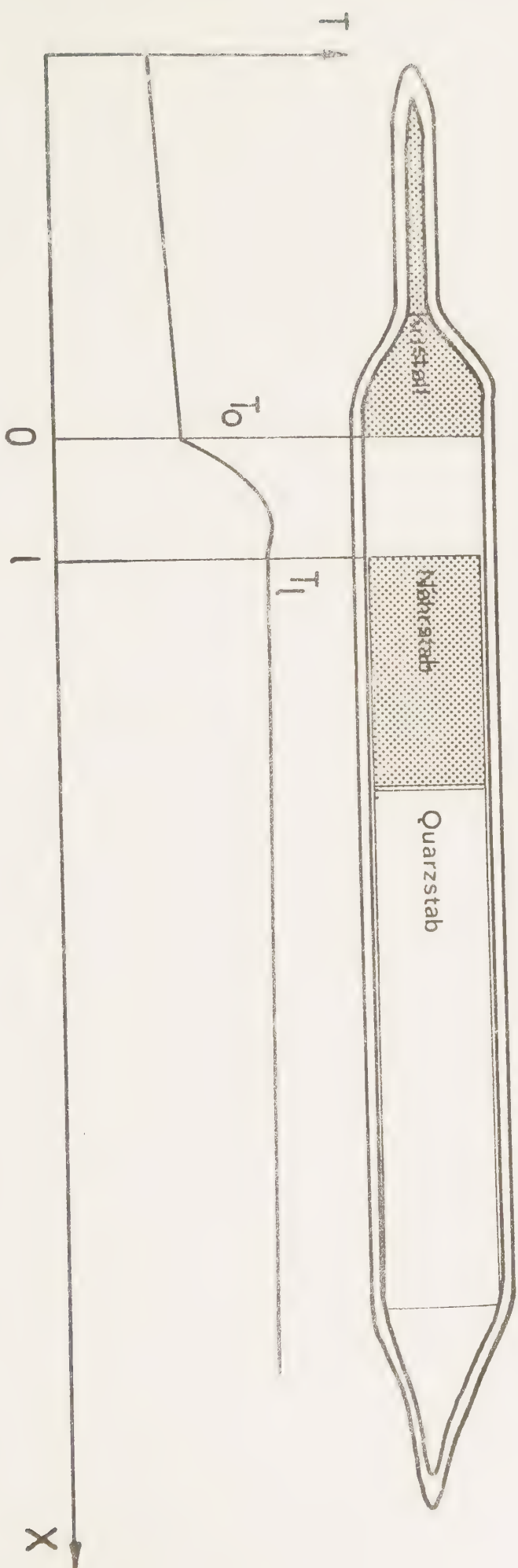
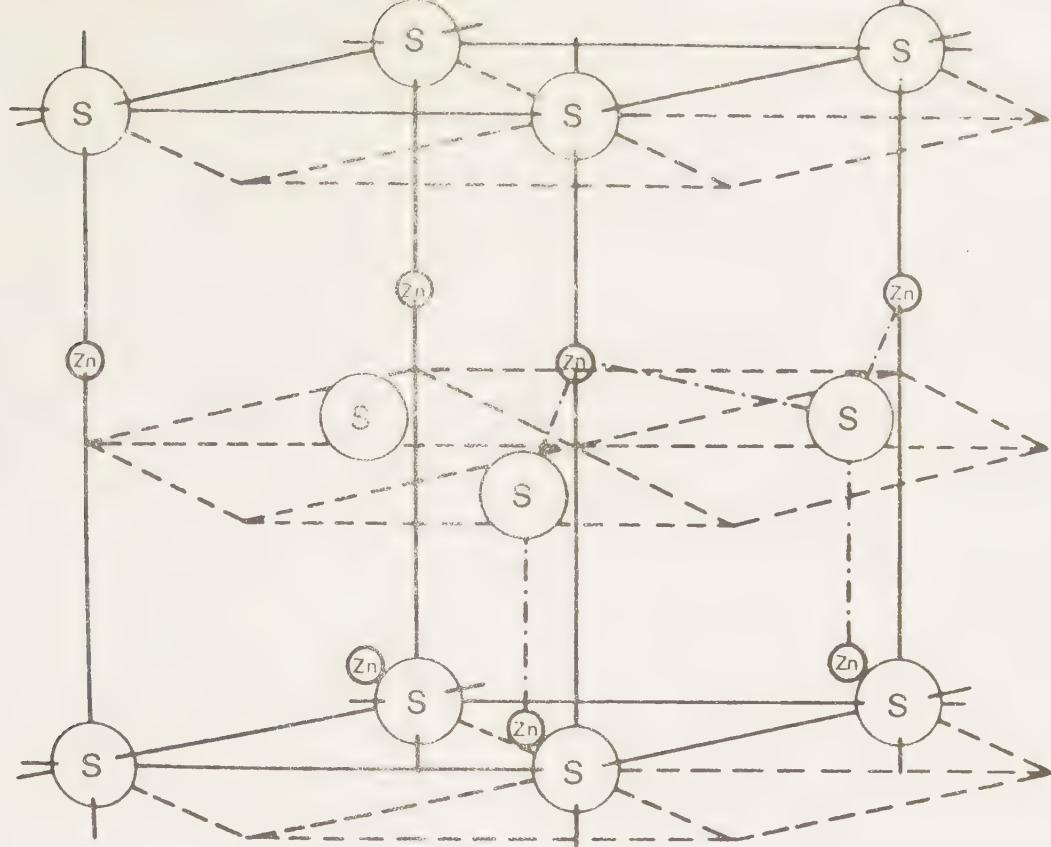


Abb. 7 - 1 Anordnung zur Züchtung von Kristallen aus der Gasphase

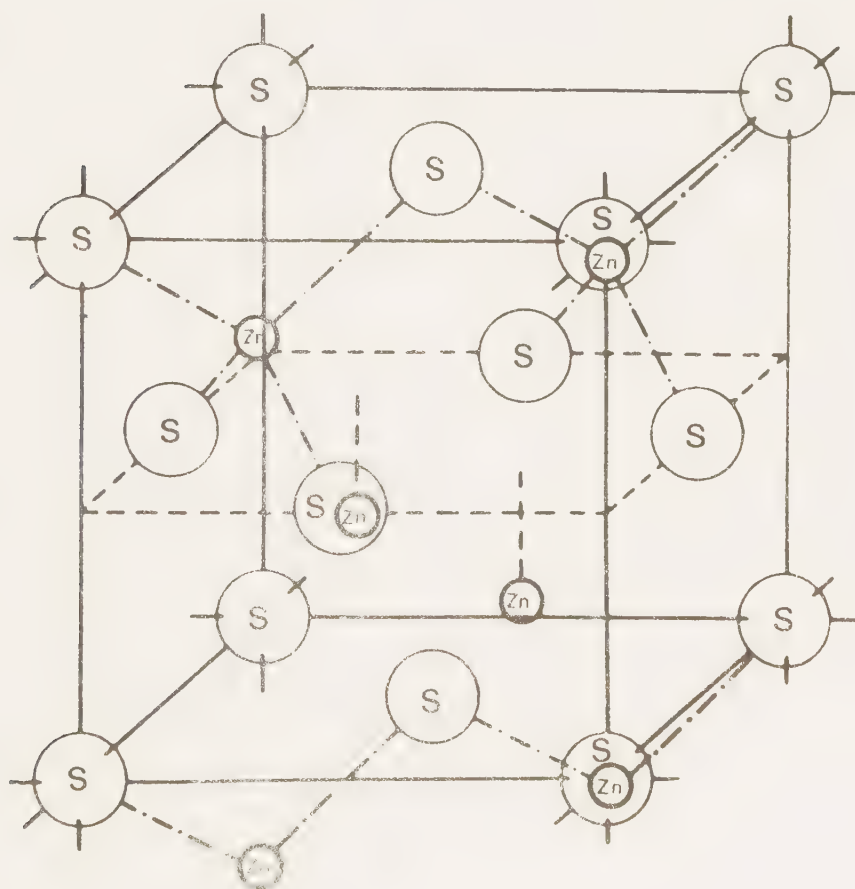
Darüber hinaus ist eine Züchtung ohne Konvektionsströmung (sei sie laminar oder turbulent) von großer Bedeutung zur Klärung grundsätzlicher, die Kristallzüchtung betreffender Fragen: Die Theorien zur Beschreibung der Transportvorgänge bei der Gaszüchtung sind wohl etabliert (33). Ihre Anwendbarkeit auf praktische Anordnungen ist jedoch meist beschränkt, da die Effekte von Konvektionsströmungen überlagert sind. Die Bestimmung der tatsächlich herrschenden Strömungsfelder aber ist in realen Züchtungsanordnungen im allgemeinen nicht möglich. Unter 0 g sind die Wachstumstheorien dagegen direkt anwendbar und können zum Verständnis der beobachteten Effekte herangezogen werden.

7.2 Allgemeines zu Zinksulfid

In dem binären System Zn : S existiert nur die 1 : 1 Verbindung ZnS. Unterhalb von 1293 K ist die kubische Sphalerit-Struktur der Klasse $\bar{4}3m$ thermodynamisch stabil. Oberhalb von 1293 K die hexagonale Wurtzit-Struktur der Klasse 6 mm. Beide Strukturen besitzen kein Symmetriezentrum (34). Sie zeigen daher einen Piezoelektrischen Effekt. Die Wurtzit-Struktur besitzt darüber hinaus $[0001]$ als ausgezeichnete polare Achse. Wurtzit-Kristalle zeigen also zusätzlich zum Piezo-Effekt einen Pyroelektrischen Effekt. Abb. 7-2 zeigt die beiden Strukturen. Beide Strukturen lassen sich aus dichtesten Kugelpackungen herleiten: die Sphalerit-Struktur aus kubisch dichtgepackten Schwefelschichten, die Wurtzit-Struktur aus hexagonal dichtgepackten. Die Metallatome sitzen bei beiden Strukturen in Tetraederlücken. Die Koordinationsverhältnisse



a)



b)

Abb. 7 - 2 Wurtzit- Struktur (a) und Sphalerit- Struktur (b)

der Zn-Atome sind in beiden Strukturen sehr ähnlich. Unterschiede zeigen sich erst bei den dritt-nächsten Nachbarn. Entsprechend gering sind die Unterschiede in den freien Energien der beiden Strukturen. Dies erklärt die bekannte, hohe Neigung des Materials zur Bildung von Stapelfehlern und zur Ausbildung von Polytypen (35). Ähnlich den übrigen II-VI Verbindungen weist die Verbindung ZnS einen sehr viel höheren Schmelzpunkt und einen sehr viel niedrigeren Dampfdruck über der Schmelze auf als die konstituierenden Elemente. Der Schmelzpunkt von ZnS liegt bei 2103 K, der minimale Dampfdruck über der Schmelze liegt bei 3.7 bar (36). Das P-T-x-Diagramm des Systems ist bislang noch nicht untersucht, wohl wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten bei der Beherrschung der hohen Drucke und Temperaturen. Abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten läßt die hohe Schmelztemperatur eine hohe Konzentration von Gitterdefekten bei aus der Schmelze gezüchteten Kristallen erwarten. Die kubische Modifikation läßt sich auf diese Weise überhaupt nicht darstellen. Bei 1293 K beträgt der Dampfdruck von ZnS 1.5×10^{-2} Torr (37). Damit ist im Temperaturbereich 1300 K eine Züchtung von (Wurtzit-) Kristallen durch direkte Sublimation möglich. Arbeiten hierzu wurden von einer ganzen Reihe von Autoren durchgeführt (38). Zur Züchtung der kubischen Modifikation eignet sich diese Methode wegen der geringen Sublimationsraten unterhalb von 1293 K jedoch wenig. Wesentlich höhere Wachstumsgeschwindigkeiten bei deutlich niedrigeren Temperaturen werden bei der Züchtung durch chemischen Transport mit Halogenen erzielt. Nitsche (39) erhielt bis zu 10 mm große Kristalle durch chemischen Transport mit Jod bei Temperaturen um 1043 K. Lendvay (40) hat das Wachstum von ZnS in Abhängigkeit

von verschiedenen Temperaturen und Transportmittel J_2 und NH_4Cl untersucht. Beste Ergebnisse erzielte er bei Verwendung von NH_4Cl als Transportmittel und Wachstumstemperaturen von 1243 K (5 - 10 mm große Kristalle). Neuere Arbeiten stammen z. B. von Hartmann (41) sowie von Dangel und Wuensch (42). Die Ergebnisse dieser Arbeiten bestätigen die Eignung der Gas-Transportmethode zur Züchtung von ZnS-Einkristallen, insbesondere für kubisches ZnS.

Das System ZnS : Hal besitzt drei Freiheitsgrade. Neben der Temperatur und dem Gesamtdruck läßt sich z. B. noch das Aktivitätsverhältnis der beiden Komponenten variieren. Somit lassen sich Züchtungssysteme mit verschiedensten chemischen und gasdynamischen Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen realisieren. Ziel dieses Teils der Arbeit war nun, Antworten auf folgende Fragen zu erhalten:

1. Lassen die gasdynamischen Eigenschaften des Systems unter 1-g Konvektionsinstabilitäten erwarten?
2. Sind von Konvektionsinstabilitäten nachweisbare Effekte bezüglich der Gitterperfektion zu erwarten?
3. Läßt sich ein Gaszonenzüchtungsexperiment sinnvoll im SPACELAB realisieren?
4. Welche Werte der Züchtungsparameter lassen optimale Ergebnisse erwarten?

5. Auf welche Weise kann man ein System mit diesen Parameterwerten praktisch realisieren?
6. Kann dieses Experiment im Spiegelofen durchgeführt werden?

Bei der großen Zahl der zu variierenden Parameter würde eine rein empirische Vorgehensweise lange Versuchsreihen bedingen. Dem sind durch die langen Versuchszeiten von ca. 1 Woche je Experiment Grenzen gesetzt. Hinzu kommen die Schwierigkeiten hinsichtlich der sicheren Reproduzierbarkeit der einzelnen Parameterwerte (z. B. chemische Zusammensetzung, Verunreinigungsgrad u. ä.). Zudem ist ein modellmäßiges Verständnis der ablaufenden Prozesse Voraussetzung für die Interpretation beobachteter Effekte. Dem theoretischen Verständnis des Systems wurde daher viel Aufmerksamkeit gewidmet. Mit den durchgeführten Experimenten sollte einmal die prinzipielle Richtigkeit der theoretischen Überlegungen aufgezeigt werden, zum anderen eine Basis für weitere experimentelle Arbeit gelegt werden. Bis zur sicheren Beherrschung eines solchen Gas- Züchtungsexperiments ist noch viel Arbeit nötig.

7.3 Abschätzung der gasdynamischen Eigenschaften eines Gas-Zonenzüchtungsexperiments

Eine vollständige gasdynamische Behandlung einer Züchtungsanordnung ginge weit über den Rahmen dieser Arbeit und die fachliche Kompetenz des Bearbeiters hinaus. Es soll hier lediglich abgeschätzt werden, ob und unter welchen Bedingungen Konvektionsströmungen in

realen Züchtungsanordnungen zu erwarten sind und ob Konvektionsinstabilitäten auftreten können.

Der Charakter einer Strömung in einem System ist durch den Wert bestimmter, dimensionsloser Kennzahlen bestimmt. Kennt man den Charakter der Strömung in einem System mit bestimmten Parameterwerten, so kann man den Charakter der Strömung in einem anderen System mit anderen Parameterwerten, aber gleicher charakteristischer Kennzahlen angeben. Die dimensionslosen Kennzahlen sind im wesentlichen Quotienten aus zwei Kräften oder zwei Energien. Für die Beschreibung konvektiver Strömungen dient die sogenannte Rayleigh-Zahl. Sie ist der Quotient aus Auftriebskraft und viskoser Reibung.

$$Ra = \frac{b \, l^3 \, \Delta T \, \rho^2 \, \beta \, c_p}{\eta \, \lambda}$$

b = Erdbeschleunigung

l = Systemdimension, bei Zonenexperimenten
Zonenlänge

ΔT = Temperaturgradient

c_p = spezifische Wärme bei konstantem Druck

β = $1/T$ = thermischer Ausdehnungskoeffizient

ρ = Dichte des Gases

η = Viskosität

λ = Wärmeleitfähigkeit

Der Charakter der Konvektionsströmung in Abhängigkeit von der Rayleigh-Zahl ist von Kim, Witt und Gatos (43) an einer InSb-Schmelze experimentell untersucht worden. In weitgehender Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen fanden die Autoren für Ra-Zahlen kleiner als 10^3 thermische Stabilität (keine

oder laminare Konvektion), für Ra-Zahlen zwischen 2×10^3 bis 3×10^3 periodische Instabilitäten und darüber turbulente Instabilitäten in der Schmelze. Da unabhängig von der praktischen Realisierung eines Systems gleiche gasdynamische Kennzahlen ähnliche Strömungsverhältnisse bewirken, lassen sich die Verhältnisse zumindest qualitativ auch auf ein Gas-Zonen-Züchtungsexperiment übertragen. Abb. 7-3 zeigt die Werte der Rayleigh-Zahl für eine Gas-Zonenzüchtungsanordnung in Abhängigkeit vom Gesamtdruck in der Ampulle und der Zonenlänge. Bei der Berechnung wurden folgende Parameterwerte zugrunde gelegt:

$$\begin{aligned}
 b &= 9,81 \times 10^2 \text{ cm sec}^{-2} \\
 \Delta T &= 10 \text{ K} \\
 \beta &= 9,09 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ (ideales Gasgesetz)} \\
 c_p &= 2,45 \times 10^{-1} \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ (aus den Molwärmen der Gasspezies (37))} \\
 \eta &= 5 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ geschätzt nach (44)} \\
 \lambda &= 1,8 \times 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ geschätzt nach (44)}
 \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Dichte ρ wurde von der Gaszusammensetzung bei 1 bar und 1093 K ausgegangen.

Die Temperaturabhängigkeit der Rayleigh-Zahl (über die Temperaturabhängigkeit von η und λ) ist klein gegen die Abhängigkeit vom Gesamtdruck (über ρ^2) und der Zonenlänge (l^3 !).

Daher wurden die Werte der Rayleigh-Zahl in Abhängigkeit von diesen beiden Parametern aufgezeichnet. Typische Gas-Züchtungsanordnungen haben Zonenlängen zwischen 0,7 cm und 1,5 cm und die Gesamtdrucke liegen typisch zwischen 0,5 und 5 bar. Offenbar lassen sich innerhalb dieser Grenzen Systeme konzipieren, deren gasdynamisches

Rayleigh- Zahl

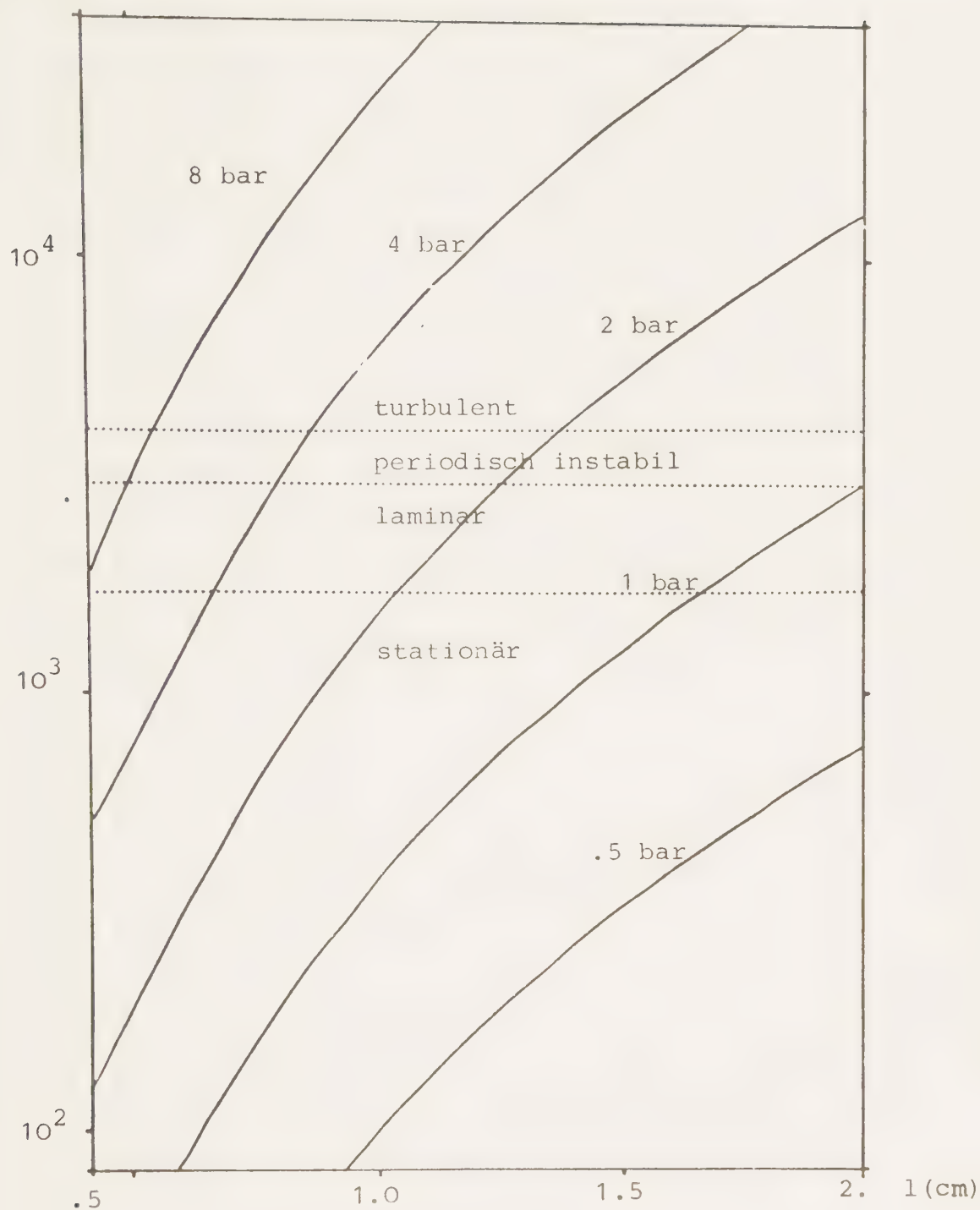


Abb. 7 - 3 Rayleigh- Zahl als Funktion des Gesamtdrucks und der Zonenlänge bei der Gaszüchtung

Verhalten alle vier Bereiche zwischen keiner Konvektion über laminare und periodisch instabile bis hin zu turbulenter Strömung überdecken.

Die Unsicherheiten bei der Abschätzung der Parameterwerte, insbesondere der Größen ΔT , η und λ sind recht groß, doch sollten die Werte der Rayleigh-Zahl immerhin in der richtigen Größenordnung liegen. Selbst wenn man einen Fehler von einer Größenordnung annimmt, bleiben die obigen Folgerungen noch richtig.

Die angestellten Überlegungen zeigen, daß in realen Züchtungsanordnungen mit verschiedensten Konvektionsmustern gerechnet werden muß. Die Unsicherheiten beim Abschätzen der gasdynamischen Parameter in Verbindung mit der Schwierigkeit, genau definierte Systeme zu präparieren, lassen eine hinreichend präzise Voraussage nicht zu. Präzise Aussagen sind nur durch direkte Beobachtung der Strömung im Züchtungssystem und durch den Vergleich zwischen den Ergebnissen von Experimenten unter $\emptyset$ g und 1 g zu gewinnen.

7.4 Abschätzung möglicher Effekte von Konvektionsinstabilitäten auf die Gitterperfektion von ZnS

Die Wachstumsgeschwindigkeiten der InSb - Kristalle bei den Untersuchungen von Kim, Witt und Gatos lagen bei ca. $2 \times 10^{-4} \text{ cm sec}^{-1}$ (43). In Verbindung mit der beobachteten Periode der Temperaturfluktuation von 2,6 sec führte dies zu Dotierstoff-Streifungen (striations) mit einem räumlichen Abstand von ca. $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ (5 μm).

Im Bereich turbulenter Instabilität kann von einer Periode der Fluktuation nicht mehr gesprochen werden. Die durch Ätzen sichtbar gemachten Dotierstoff-Streifungen hatten jedoch einen mittleren Abstand etwa gleicher Größe.

Die bei der Gas-Transportzüchtung erzielbaren Wachstumsraten liegen mit ca. $2 \times 10^{-6} \text{ cm sec}^{-1}$ um etwa zwei Größenordnungen unter denen im obigen Experiment. Es wären daher Streifenabstände der Größenordnung $5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ ($0,05 \mu\text{m}$) zu erwarten. Weiterhin bedingt die langsamere Wachstumsrate entsprechend längere Züchtungszeiten. Etwa gebildete Dotierstoff-Streifungen haben also einen etwa 100 mal geringeren Abstand und eine 100 mal längere Zeit, sich durch Diffusion im Gitter auszugleichen. Der Wert der Diffusionskonstanten einer Atomsorte in einem Gitter hängt in hohem Maße von der Defektstruktur des Gitters ab. Es ist daher schwierig abzuschätzen, in welchen Zeiten etwaige Dotierstoffinhomogenitäten durch Diffusion ausgeglichen sind. Versuche, die elektrischen oder optischen Eigenschaften von II-VI-Kristallen durch Tempern unter einer Metall- bzw. Chalcogen-Atmosphäre zu beeinflussen, wurden von einer ganzen Reihe von Autoren durchgeführt (siehe (45)). Die zugehörigen Änderungen waren bei Kristallgrößen von ca. 1 mm in Zeiten zwischen einigen Minuten und einigen Stunden abgeschlossen. Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß bei Streifenabständen von 10^{-6} cm Temperaturen um 1100 K und Züchtungszeiten von $\sim 100 \text{ h}$ etwaige Dotierstoffschwankungen restlos ausgeglichen sein werden.

Dotierstoffinhomogenitäten aufgrund von Konvektionsinstabilitäten sind bei aus der Gasphase gezüchteten ZnS-Kristallen also im Gegensatz zu aus der Schmelze gezüchteten Kristallen nicht zu erwarten.

Es wurde bereits auf die hohe Neigung des ZnS zur Bildung von Stapelfehlern sowie zur Ausbildung von Polytypen hingewiesen (siehe Kap. 7.2).

Während die Ausbildung von Polytypen aus der Wachstums- kinetik (Frank (46)) über Wachstum nach Schraubenver- setzungen erklärt werden kann, herrscht hinsichtlich der Ursachen für die Ausbildung von Stapelfehlern Unsicherheit. Roth (47) hat gezeigt, daß die Annahme eines mittleren Abstandes der Stapelfehler von $50 \text{ \AA}$ die beste Erklärung der gemessenen diffusen Röntgen- streuung liefert.

Interessant ist, daß dieser Wert von etwa gleicher Größenordnung ist wie der oben abgeschätzte Abstand der Temperaturfluktuationen aufgrund von Konvektions- instabilitäten. Roth macht keinerlei Angaben hinsicht- lich der Züchtungsparameter, insbesondere der Ampullen- geometrie und der Wachstumsgeschwindigkeit, so daß man hier auf Vermutung angewiesen ist.

Immerhin kann ein Zusammenhang zwischen Konvektions- instabilitäten und der Bildung von Stapelfehlern bei der Züchtung aus der Gasphase nicht ausgeschlossen werden. Ob Temperaturfluktuationen aufgrund von Konvektions- instabilitäten die Versetzungsbildung beeinflussen, kann nicht abgeschätzt werden, da Daten bezüglich der kritischen Schubspannung des ZnS bei der Züchtungs- temperatur nicht bekannt sind.

Die Abb. 7-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Systems für Gas-Transportzüchtung mit kurzer Gaszone. Nährstab und wachsender Kristall befinden sich in einer Quarzampulle. Sie sind durch eine ca. 1 cm lange Gaszone voneinander getrennt. Zusätzlich ist der Temperaturverlauf längs der Ampulle eingezeichnet. Die beiden Phasengrenzflächen liegen auf verschiedenen Temperaturen. Befindet sich nun in der Ampulle ein geeignetes Transportmittel, so stellt sich über den beiden Grenzflächen das zur jeweiligen Temperatur gehörige Gleichgewicht ein. Der Temperaturunterschied zwischen den beiden Grenzflächen bedingt einen entsprechenden Unterschied im chemischen Potential der in der Gasphase existierenden Spezies. Dieser Potentialunterschied ist die treibende Kraft für den Materialtransport. Ist das Vorzeichen der Enthalpieänderung bei der maßgeblichen Transportreaktion negativ, so wird Material von kalt nach heiß transportiert, ist das Vorzeichen positiv, verläuft der Transport in umgekehrter Richtung. Die ersten Beschreibungen solcher Transportsysteme stammen von Schäfer (48). Zur Darstellung größerer Einkristalle wurde die Methode erstmals von Nitsche (49) eingesetzt. Neuere Arbeiten zur Theorie der Vorgänge bei der Gas-Transportzüchtung stammen z. B. von Jeffes (50), Ballentyne, Rouse und White (51) sowie von Faktor, Garrett und Heckingbottom (62). Ein Verfahren zur Berechnung von Transportraten, insbesondere für komplexe Systeme mit vielen Spezies und mehreren, evtl. auch gemischten kondensierten Phasen stammt von Noläng und Richardson (52). Die derzeit umfassendste Behandlung der Gas-Züchtungsverfahren findet sich in dem Buch von Faktor und Garrett (33).

Die von Faktor, Garret und Heckingbottom (FGH) angegebene Theorie unterscheidet sich hinsichtlich der Möglichkeiten und Grenzen wesentlich von dem Verfahren von Noläng und Richardson (NR). Das Verfahren von FGH gestattet über die Berechnung der Transportraten hinaus noch die Berechnung des räumlichen Verlaufs der Partialdrucke der einzelnen Spezies. Aus diesen Partialdruckverläufen lassen sich dann thermodynamische Kriterien für das Auftreten von Wachstumsinstabilitäten aufgrund von konstitutioneller Unterkühlung angeben.

Im folgenden sollen die Transporteigenschaften von Anordnungen zur Züchtung von ZnS aus der Gasphase durch chemischen Transport mit Halogenen untersucht werden. Ziel der Betrachtungen ist die Beantwortung folgender Fragen:

1. Welches Transportmittel (J_2 , Br_2 , Cl_2 , HJ, HBr, HCl) ist am besten geeignet?
2. Welche Wahl der freien Parameter (z. B. P, T und $a_{Zn} : a_S$) läßt die besten Ergebnisse erwarten?
3. Unter welchen Bedingungen muß mit Wachstumsstörungen aufgrund von konstitutioneller Unterkühlung gerechnet werden?
4. Welche Transportleistungen können erwartet werden?

Zur Beantwortung der ersten beiden Fragestellungen eignet sich das Verfahren von Nöläng und Richardson (NR), zur Beantwortung der dritten Frage muß nach der Methode von Faktor, Garret und Heckingbottom vorgegangen werden. Die letzte Frage kann in äquivalenter Weise nach beiden Verfahren behandelt werden. Bei beiden Verfahren wird die Kenntnis der Gleichgewichtskonzentration der im System vorkommenden Spezies in Abhängigkeit von den freien Parametern vorausgesetzt. Die Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung einfacher Systeme (mit wenigen Spezies) mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ist allgemein bekannt. Über die Beziehung $\ln K_p = -\Delta G/RT$ ist die Gleichgewichtskonstante K_p mit der Differenz der freien Standardenergien ΔG zwischen Reaktanten und Reaktionsprodukten verknüpft (R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur). Zusammen mit der Wahl der übrigen freien Parameter ist das System über das Massenwirkungsgesetz dann vollständig definiert. Bei komplexeren Systemen mit vielen Spezies in der Gasphase und mehreren Reaktionsmechanismen führt dieser Ansatz jedoch zu einem System nichtlinearer Gleichungen, die simultan unter Berücksichtigung der Randbedingungen gelöst werden müssen. Dies ist im allgemeinen nur mit numerischen oder graphischen Methoden (Damköhler und Edse, 1943 (53)) möglich. Nachteilig bei dieser Methode ist noch, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Formulierung von Reaktionsgleichungen voraussetzt. Hierbei ist man wesentlich auf seine "chemische Intuition" angewiesen. Bleiben wesentliche Reaktionen unberücksichtigt, führt dies zu falschen Ergebnissen. Die Entwicklung leistungsfähigerer, allgemeiner Verfahren zur Gleichgewichtsberechnung wurde vor allem von zwei Interessentengruppen vorangetrieben: Ziel der einen Gruppe war die Entwicklung

von Raketentreibstoffen und Sprengstoffen, das Ziel der anderen Gruppe die Optimierung großchemischer Prozesse, etwa des Abröstens sulfidischer Erze. Ein Überblick über die wichtigsten Methoden findet sich in dem Buch von Zeggeren und Storey (54). Inzwischen (1977) hat sich das sogenannte Minimierungsverfahren weitgehend durchgesetzt. Die mathematischen Grundlagen des Verfahrens wurden erstmals 1957 von White, Johnson und Datzig (55)) formuliert. Ein auf diesen Grundlagen basierendes FORTRAN-Programm wurde 1971 von Eriksson entwickelt (SOLGAS (56)). Eriksson verallgemeinerte das Programm noch weiter, um auch gemischte, kondensierte Phasen berücksichtigen zu können (SOLGASMIX, 1971 (57)). Ein von Noläng entwickeltes Programm (EPCBN (52)) entspricht weitgehend dem Programm SOLGASMIX. Um die anstehenden Fragen beantworten zu können, wurden die beiden Programme SOLGASMIX und EPCBN auf die U 1100/6 des Freiburger Rechenzentrums angepaßt, desgleichen das Programm FICBN (52) zur Auswertung der sogenannten Flux-Funktion nach der Methode von NR.

7.5.1 Gleichgewichtsberechnungen nach der Minimierungsmethode

Grundlage für die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung eines Systems nach der Minimierungsmethode sind die chemischen Standardpotentiale g_i^0 der einzelnen Spezies im System.

Der Wert der Standardpotentiale g_i^0 ist definiert durch die Beziehung.

$$g_i^0 = G_i^0 - H_{i298}^0 + \Delta H_{i298}^f$$

Hierbei ist $(G_i^O - H_i^O_{298}) / T$ die sogenannte free energy function (FEF) und ΔH_{298}^f die Bildungswärme der Spezies aus den Elementen in ihren Standardzuständen bei 298.15 K. Die Werte der FEF sind ebenso wie die zugehörigen Werte für ΔH_{298}^f für eine große Zahl von Spezies in den JANAF-Tabellen (58) tabelliert.

In den Tabellen von Barin und Knacke (37) findet man die Werte der Standardpotentiale g_i^O als Funktion der Temperatur tabelliert.

Das Minimierungsverfahren geht davon aus, daß die freie (Gibbs'sche) Energie eines Systems im Gleichgewichtszustand minimal sein muß.

Die freie Energie des Gesamtsystems ist nun gleich der Summe der freien Energien der einzelnen Spezies im System.

$$7.1 \quad G(x) = \sum_{i=1}^n g_i \quad (n = \text{Anzahl der Spezies im System})$$

hierbei ist $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ der Satz der Molzahlen

$$g_i = x_i \{c_i - \ln (x_i / \bar{x})\}$$

$$c_i \begin{cases} = g_i^O / RT + \ln P & \text{für gasförmige Spezies} \\ = g_i^O / RT & \text{für kondensierte Spezies} \end{cases}$$

P = Gesamtdruck im System

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i$$

Gesucht ist nun der Satz von Molzahlen $\{x_i\}$, der den Ausdruck 7.1 minimiert, wobei folgende Randbedingungen

eingehalten werden müssen:

$$x_i \geq 0 \quad (i = 1 \dots n) \quad 7.2$$

$$\sum_{i=1}^n \lambda_{ij} x_i = b_j \quad (j = 1 \dots m) \quad m = \text{Anzahl der Elemente} \quad 7.3$$

Die Randbedingung 7.2 ergibt sich aus der offensichtlichen Unsinnigkeit negativer Molzahlen. Die Bedingung 7.3 stellt die Massenbilanz des Systems dar, die b_j sind die Gesamtmengen der einzelnen Komponenten im System, i.e. Einwaage der Elemente in Mol. Die λ_{ij} sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Elemente in den einzelnen Spezies.

Zur Lösung des Problems geht man wie folgt vor:

Es sei x_i der Satz von Molzahlen, der den Gleichgewichtszustand ($\delta G = 0$) repräsentiert. Ist nun y_i irgend ein beliebiger Satz von Molzahlen, der lediglich den Randbedingungen 7.2 und 7.3 genügen muß, so kann man die Funktion $G(x)$ (7.1) um diesen Punkt in Taylor-Reihe entwickeln. Um einen in den Molzahlen x_i quadratischen Ausdruck zu erhalten, wird die Taylor-Reihe nach dem dritten Glied abgebrochen. Berücksichtigt man die m Randbedingungen 7.3 durch Lagrangesche Multiplikatoren und differenziert den so gewonnenen Ausdruck $Q(x)$ nach den gesuchten Molzahlen x_i , so erhält man ein lineares Gleichungssystem in den unbekannten Molzahlen und den Lagrange-Multiplikatoren. Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt nach üblichen Methoden (Gaussche Elimination). Als Lösung erhält man einen neuen Satz von Molzahlen, der eine bessere Näherung an den wahren Satz darstellt als der Ausgangssatz. Durch Iteration des Verfahrens läßt sich die Gleichgewichtszusammensetzung mit jeder geforderten Genauigkeit bestimmen. Voraussetzung für ein korrektes Ergebnis ist, daß keine Spezies, die im System in nennenswerter Menge existiert, außer acht gelassen wird. Tritt eine Substanz in mehr als einer Phase (z. B. als Gas und als Festkörper) auf,

so sind die einzelnen Phasen als getrennte Spezies zu behandeln. Weiß man von einigen Spezies nicht, ob sie im System existieren, so empfiehlt sich, sie im Zweifelsfall mit in die Rechnung aufzunehmen. Die Rechenzeit hängt nur unwesentlich von der Zahl der Spezies ab. Bei gasförmigen Spezies ist dies stets ohne Probleme möglich. Bei kondensierten Phasen muß dagegen das Gibbs'sche Phasengesetz beachtet werden. Um die richtige Wahl der kondensierten Phasen zu erleichtern, kann man sich vom Programm EPCBN für Phasen, die noch nicht bei der Rechnung berücksichtigt worden sind, hypothetische Aktivitäten berechnen lassen. Ist die hypothetische Aktivität einer solchen Phase ≥ 1 , so ist sie mit in das System aufzunehmen und die Rechnung zu wiederholen.

Als Endergebnis der Rechnung erhält man aus dem Programm EPCBN (analog für SOLGASMIX) für vorgegebene Einwaage, Gesamtdruck und Temperatur die Molzahlen der einzelnen Spezies sowie Partialdrucke der gasförmigen Spezies. Zusätzlich wird das Gesamtvolumen des Systems ausgegeben.

7.5.2 Berechnung der Transportraten nach Noläng und Richardson, die Flux-Funktion

Bei der Berechnung von Transportraten nach der Methode von NR wird von folgenden idealisierenden Annahmen ausgegangen:

1. Die wachsende Kristallfront befindet sich ebenso wie die Front des Nährstabes im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Kinetische Hemmungen werden also vernachlässigt.
2. Im System herrscht keine Thermokonvektion

Den Betrachtungen liegt das in Abb. 7-3 dargestellte, idealisierende Modell zugrunde. Kristall und Nährstab sind durch eine differentiell kurze Gaszone der Länge dx voneinander getrennt. Herrscht an der wachsenden Kristallfront die Temperatur T , so weist die Front des Nährstabes die Temperatur $T + dT$ auf. In der Gasphase sollen nun m verschiedene Gasspezies existieren. Der Flux der i -ten Spezies ($i = 1, m$) ist dann gegeben durch:

$$J_i = \frac{-1}{RT} \left(D_i \frac{dp_i}{dx} - p_i v \right) \quad (i=1, m) \quad 7.4$$

Hierbei ist D_i der Diffusionskoeffizient, p_i der Partialdruck der i -ten Spezies und v die Strömungsgeschwindigkeit des Gases insgesamt. Diese lineare Gasströmung tritt nur dann auf, wenn die Transportreaktionen unter Änderung der Molzahlen verlaufen. Die Existenz eines solchen Stromes wurde erstmals von Stefan (59) nachgewiesen; er wird daher im folgenden Stefan-Strom genannt. Den Flux der einzelnen Elemente im System erhält man mittels der Gleichung 7.4 aus den Fluxen der einzelnen Spezies als:

$$J_j = \sum_{i=1}^m \lambda_{ij} J_i \quad (j=1, l) \quad 7.5$$

Hierbei ist λ_{ij} der stöchiometrische Koeffizient des j -ten Elements in der i -ten Spezies. Kombiniert man die beiden Gleichungen, so erhält man für den Flux der Elemente:

$$J_j = \frac{-1}{RT} \sum \lambda_{ij} \left(D_i \frac{dp_i}{dx} - p_i v \right) \quad 7.6$$

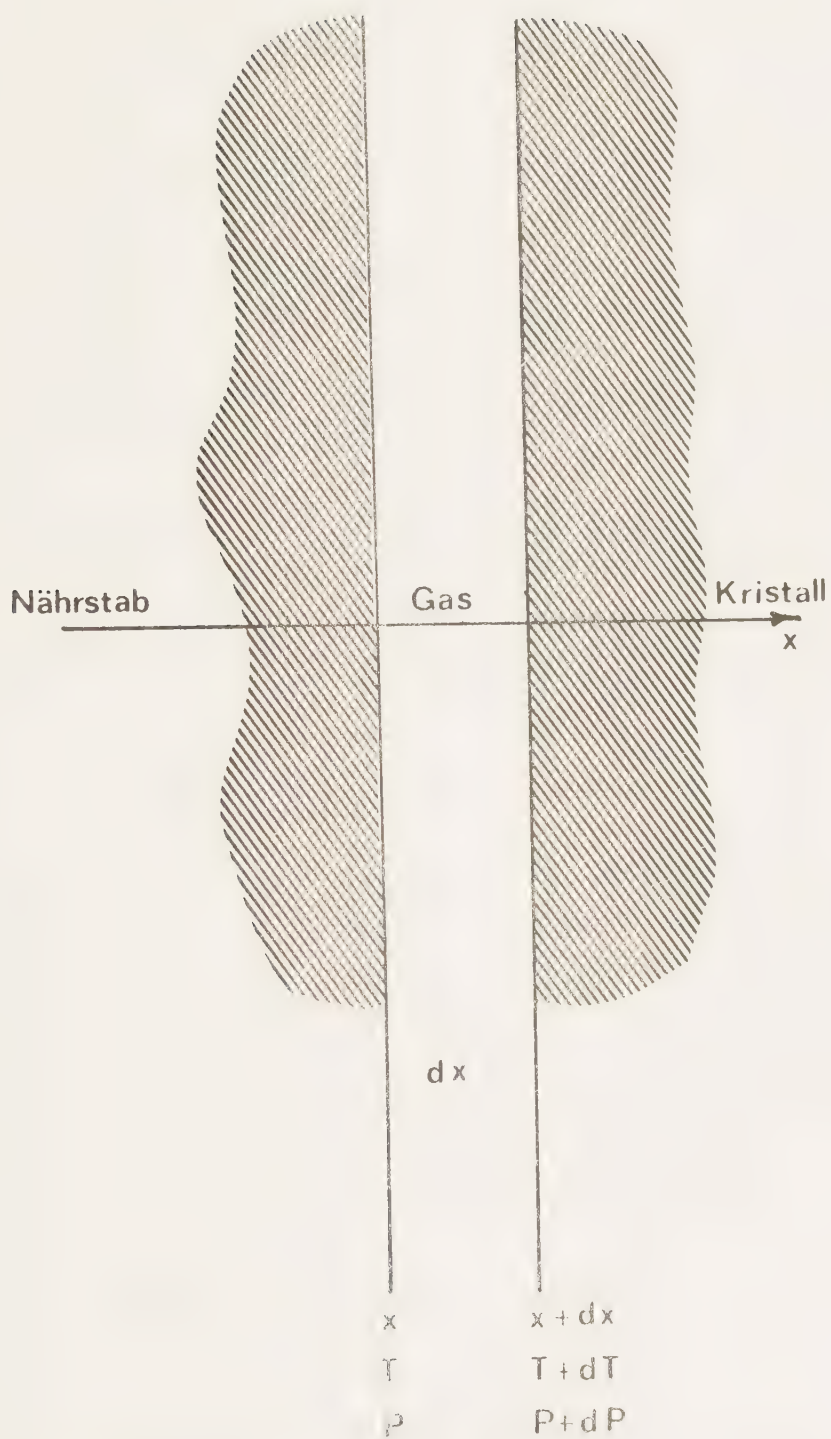


Abb. 7 - 3 Modell für die Berechnung der Flux-Funktion nach Noläng und Richardson

Ist das r-te Element das Transportmittel, so muß der Flux dieses Elements verschwinden, da es weder im Nährstab noch im Kristall eingebaut ist:

$$J_r = 0 = \frac{-1}{RT} \sum_{i=1}^m \lambda_{ir} \left(D_i \frac{dp_i}{dx} - p_i v \right) \quad 7.7$$

Löst man diese Gleichung nun nach dem Stefan-Strom v auf, so erhält man:

$$v = \left(\sum_{i=1}^m \lambda_{ir} p_i \frac{dp_i}{dx} \right) \left(\sum_{i=1}^m \lambda_{ir} p_i \right)^{-1} \quad 7.8$$

Schreibt man nun $\frac{dp}{dx} = \frac{dp}{dT} \frac{dT}{dx}$ und setzt man 7.8 in 7.6 ein, so erhält man:

$$J = \frac{-1}{RT} \frac{dT}{dx} \sum_{i=1}^m \left[D_i \frac{dp_i}{dT} - p_i \left(\sum_{i=1}^m \lambda_{ir} D_i \frac{dp_i}{dT} \right) \left(\sum_{i=1}^m \lambda_{ir} p_i \right)^{-1} \right] \quad 7.9$$

Für die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann man nach Schäfer (48) ansetzen:

$$D = D_0 \cdot \left(\frac{P_c}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad 7.10$$

Hierbei ist D_0 der Wert des Diffusionskoeffizienten bei einer Referenztemperatur T_0 und einem Referenzdruck P_0 . Der Exponent α hat Werte zwischen 1.5 und 2.0. Ersetzt man nun die einzelnen Diffusionskoeffizienten D_i durch einen gemittelten Koeffizienten $\bar{D}$ und behandelt die Druck- und Temperaturabhängigkeit dieses mittleren Diffusionskoeffizienten wie in Gleichung 7.10, so ergibt sich für den Flux der einzelnen Elemente:

$$J = \frac{\bar{D}_0 P_0 T_0^{\alpha-1}}{R P T_0^\alpha} \frac{dT}{dx} \sum_{i=1}^m * \quad 7.11$$

$$* \left[\frac{dp_i}{dT} - p_i \left(\sum_{i=1}^m \lambda_{ir} \frac{dp_i}{dT} \right) \left(\sum_{i=1}^m \lambda_{ir} p_i \right)^{-1} \right]$$

Die Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten stellt nur eine Näherung dar, die numerischen Ergebnisse für die Fluxe der einzelnen Elemente aus Gleichung 7.11 sind also mit Vorsicht zu behandeln. Prinzipiell kann man jedoch in Gleichung 7.9 die Werte der Koeffizienten für die einzelnen Spezies einsetzen, sofern diese bekannt sind.

Die Fluxe der kondensierten Phasen J_k ($k=1, n$) sind nun mit den Fluxen der einzelnen Elemente verknüpft durch:

$$\sum_{k=1}^n \lambda_{kj} J_k = J_j \quad (j=1, l) \quad 7.12$$

Ähnlich wie oben ist hierbei λ_{kj} der stöchiometrische Koeffizient des j -ten Elements in der k -ten kondensierten Phase.

Von diesen l Gleichungen sind nur n linear unabhängig, wobei n die Zahl der kondensierten Phasen darstellt.

Eine geeignete Wahl dieser linearen Gleichungen kann nun zur Berechnung der Fluxe der kondensierten Phasen verwendet werden. Die Fluxe der kondensierten Phasen J_k sind, wie man aus Gleichung 7.11 ersieht, dem gemittelten Diffusionskoeffizienten $\bar{D}_0$ und dem Temperaturgradienten dT/dx direkt proportional. Daher kann man die übrigen Terme zu einer sogenannten Flux-Funktion Φ zusammenfassen, derart, daß der Flux einer kondensierten Phase gegeben ist durch $J_k = \bar{D}_0 * dT/dx * \Phi_k$. Die so definierte Flux-Funktion ist eine Funktion der Variablen P , T , der Partialdrucke p_i der einzelnen Spezies und deren Temperaturabhängigkeit $\frac{dp_i}{dT}$.

Die beiden letzteren wiederum sind Funktionen genau der freien Parameter, durch die der Gleichgewichtszustand (neben P und T) definiert ist. Man kann daher die Parameter, die den Wert der Flux-Funktion bestimmen,

aufgrund des Gibbs'schen Phasengesetzes auswählen. So besteht z. B. das System $\text{ZnS}-\text{J}_2$ aus 3 Elementen und 2 Phasen, der Gasphase und festem ZnS . Damit hat dieses System 3 Freiheitsgrade. Außer dem Gesamtdruck und der Temperatur kann man beispielsweise noch das Verhältnis der Jodeinwaage zum Zinküberschuß als dritten Freiheitsgrad wählen. Mit der Festlegung dieser drei Parameter ist dann das System ebenso wie der Wert der Flux-Funktion vollständig bestimmt.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Methode kann man rasch und bequem die Transporteigenschaften von Gas-Transportsystemen ermitteln, sofern die thermodynamischen Daten der vorkommenden Spezies bekannt sind.

7.5.3 Untersuchung des Systems nach der Methode von Faktor, Garrett und Heckingbottom

Die Methode setzt die Formulierung einer Transportreaktion voraus. Das System $\text{ZnS}-\text{J}_2$ wird durch die Reaktion



in recht guter Näherung beschrieben. Auf die Einflüsse der Disproportionierung von J_2 und die Bildung höherer Schwefelmoleküle wird später noch ausführlich eingegangen.

Das System besteht aus 3 Komponenten, S, J und Zn und 2 Phasen, festem ZnS und der Gasphase. Damit hat das System 3 Freiheitsgrade. Wählt man die Temperatur T

als einen Freiheitsgrad, so ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_p festgelegt. Für die verbleibenden Freiheitsgrade kann man z. B. wählen

$$\alpha = \frac{p_{\text{ZnJ}_2}}{p_{\text{S}_2}} \qquad \lambda = \frac{p_{\text{J}_2}}{p_{\text{S}_2}}$$

Damit wird $K_p = \frac{\alpha}{\lambda} \left(\frac{P_{\text{Tot}}}{\alpha + \lambda} \right)^{\frac{1}{2}}$

Um optimalen Transport zu erzielen, muß die Zusammensetzung des Dampfes stöchiometrisch sein, d. h.

$$p_{\text{ZnJ}_2} = 2 p_{\text{S}_2}$$

damit ist $\alpha = 2$. Durch die Wahl von λ wird dann der Gesamtdruck im System festgelegt.

Bei der Berechnung der Transportraten nach FGH wird von folgenden, vereinfachenden Annahmen ausgegangen:

1. Es herrscht keine Thermokonvektion im System.
2. Die Annahme einer mittleren Diffusionskonstanten für alle Spezies ist zulässig.
3. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten über die Transportstrecke kann vernachlässigt werden.
4. Die Effekte der Thermodiffusion können vernachlässigt werden.

Während die beiden letzteren Annahmen in realen Züchtungsanordnungen (kleine Temperaturdifferenzen bei hoher Ge-

samttemperatur) im allgemeinen gerechtfertigt sind, schränken die beiden ersten Annahmen die X quantitative Aussagefähigkeit dieses Ansatzes ein. Unter Schwerelosigkeit ist immerhin die erste Annahme voll gerechtfertigt.

Unter den oben genannten Voraussetzungen ist der Flux der einzelnen Spezies im System $\text{ZnS} : \text{J}_2$ gegeben durch:

$$J_{\text{ZnJ}_2} = J_2 = \underbrace{\frac{v}{RT} p_{\text{ZnJ}_2}}_a - \underbrace{\frac{D}{RT} \frac{d}{dx}}_b p_{\text{ZnJ}_2} \quad 7.13$$

$$J_{\text{S}_2} = \frac{1}{2} J = \frac{v}{RT} p_{\text{S}_2} - \frac{D}{RT} \frac{d}{dx} p_{\text{S}_2} \quad 7.14$$

$$J_{\text{J}_2} = 0 = \frac{v}{RT} (p_{\text{J}_2} + p_{\text{ZnJ}_2}) - \frac{Dd}{RTdx} (p_{\text{J}_2} + p_{\text{ZnJ}_2}) \quad 7.15$$

Der Term b stellt dabei den Diffusionsterm dar (Ficksches Gesetz), der Term a den Transport durch den sogenannten Stefan-Strom (59). Der Stefan-Strom wird bereits in der Behandlung von Schäfer (48) berücksichtigt, allerdings ohne Hinweis auf Stefan. Bei Reaktionen ohne Molzahländerung verschwindet der Stefan-Strom.

Die Bedingung $J_{\text{ZnJ}_2} = 2 J_{\text{S}_2}$ ergibt sich aus der Forderung, daß Kristall und Nährstab die gleiche Stöchiometrie aufweisen sollen. Die Forderung, daß der Gesamtstrom des Jods verschwindet, ergibt sich aus der Tatsache, daß kein Jod im Festkörper eingebaut ist. Die in der Praxis vorkommenden Stöchiometrieabweichungen und der Jodeinbau in den Kristall sind im Rahmen der Genauigkeit dieser Betrachtungen vernachlässigbar. Addiert man die Gleichungen 7.13 und 7.14, so erhält man:

$$\frac{1}{2} J = \underbrace{\frac{v}{RT} (p_{\text{J}_2} + p_{\text{ZnJ}_2} + p_{\text{S}_2})}_P - \underbrace{\frac{Dd}{RTdx} (p_{\text{J}_2} + p_{\text{ZnJ}_2} + p_{\text{S}_2})}_P \quad 7.16$$

Typische Züchtungsampullen haben einen Durchmesser von ~ 1 cm. Die Geschwindigkeiten des Gasstromes auf Grund des Stefan-Flosses sind von der Größenordnung 1 mm/sec. Bei den Viskositätswerten der Gase von der Größenordnung $250 \mu\text{P}$ (44) sind nach dem Gesetz von Hagen und Poiseuille keine messbaren Gradienten des Gesamtdruckes zu erwarten. Somit hat man eine Bestimmungsgleichung für den Stefan-Strom :

$$v = J \cdot \frac{RT}{2P} \quad 7.17$$

Setzt man dies in Gleichung 1 ein, so erhält man:

$$J = \frac{J}{2P} p_{\text{ZnJ}_2} - \frac{Dd}{RTdx} p_{\text{ZnJ}_2} \quad 7.18$$

oder:

$$\frac{d}{dx} p_{\text{ZnJ}_2} = \frac{RTJ}{2DP} (p_{\text{ZnJ}_2} - 2P) \quad 7.19$$

Die Integration dieser Gleichung zwischen den Grenzen $x = 0$ (Kristallfläche) und $x = 1$ (Abdampffläche) ergibt:

$$J = \frac{2DP}{RTl} \ln \left\{ \frac{p_{\text{ZnJ}_2}^{(1)} - 2P}{p_{\text{ZnJ}_2}^{(0)} - 2P} \right\} \quad 7.20$$

Der nach Gleichung 7.20 berechnete Materialstrom berücksichtigt sowohl den diffusiven Beitrag, als auch den Beitrag auf Grund des Stefan-Stromes.

Die Gleichung 7.19 ist eine Differentialgleichung für den Verlauf des Zinkjodid-Partialdruckes längs der Gaszone.

Stellt man in analoger Weise die Differentialgleichungen für die übrigen Spezies auf, so erhält man:

$$\frac{d}{dx} p_{\text{ZnJ}_2} = \frac{RTJ}{2DP} (p_{\text{ZnJ}_2} - 2P) \quad 7.21$$

$$\frac{d}{dx} p_{\text{J}_2} = \frac{RTJ}{2DP} (p_{\text{J}_2} + 2P) \quad 7.22$$

$$\frac{d}{dx} p_{\text{S}_2} = \frac{RTJ}{2DP} (p_{\text{S}_2} - P) \quad 7.23$$

Aus diesen Gleichungen kann man die Partialdruckverläufe aller Spezies durch Integration gewinnen. Zum anderen kann man aus den Partialdruckverläufen ein thermodynamisches Kriterium für stabiles Wachstum aufstellen. Der Gedankengang ist dabei der folgende:

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für die angenommene Transportgleichung:

$$K_p = \frac{p_{\text{ZnJ}_2} p_{\text{S}_2}}{a_{\text{ZnS}} p_{\text{J}_2}} \quad 7.24$$

Da ZnS eine reine kondensierte Phase ist, ist ihre Aktivität gleich 1. Man kann nun eine "Aktivität" der Phase ZnS formulieren durch:

$$a_{\text{ZnS}} = \frac{p_{\text{ZnJ}_2} p_{\text{S}_2}}{p_{\text{J}_2} K_p} \quad 7.25$$

Sind nun die Zahlenwerte der Partialdrucke in einem System derart, daß a_{ZnS} gleich 1 ist, so befindet sich dieses System im thermodynamischen Gleichgewicht. Wird a_{ZnS} kleiner als 1, so ist das System hinsichtlich der kondensierten Phase ZnS untersättigt, die Phase existiert also nicht. Ist dagegen a_{ZnS} größer als 1, so ist das System hinsichtlich der Phase ZnS übersättigt, es wird ZnS abgeschieden, bis das Gleichgewicht erreicht

ist. Abb. 7-4 zeigt 2 (hypothetische) Verläufe von a_{ZnS} im Gasraum. Weist der Verlauf die Form der gestrichelten Linie auf, so befindet sich vor der wachsenden Kristallfront ein Gebiet, das hinsichtlich der Phase ZnS übersättigt ist. Eine zufällig auftretende Erhebung auf der Wachstumsfront wächst dann in ein Gebiet höherer Übersättigung, ihr Wachstum wird gegenüber dem Wachstum der Restfläche begünstigt. Bei einem Verlauf der "Aktivität" wie er durch die gestrichelte Linie gezeigt wird, kann es also zu dendritischem Wachstum oder Zellularwachstum kommen. Aus der Lösungszüchtung ist dieser Effekt als "konstitutionelle Unterkühlung" (8) wohlbekannt. Bei einem Verlauf von a_{ZnS} gemäß der durchgezogenen Linie würde eine solche Erhebung in ein untersättigtes Gebiet wachsen und sich wieder auflösen. Als thermodynamische Bedingung für stabiles Wachstum kann man also formulieren:

$$\left. \frac{d}{dx} a_{\text{ZnS}} \right|_{x=0} \leq 0 \quad 7.26$$

Bei gegebener Temperatur und Zusammensetzung der Gasphase ist dieser Gradient von a_{ZnS} eine Funktion der Transportrate und des Gradienten der Temperatur vor der wachsenden Kristallfläche. Man muß hier wohl unterscheiden zwischen dem Temperaturgradienten vor der Wachstumsfläche und der Temperaturdifferenz zwischen Nährstab und Kristallfront. Bei einer gut focussierenden Zonenheizung können sehr steile Temperaturgradienten vor der Wachstumsfront ($200^\circ\text{C}/\text{cm}$ bei einer Heizung durch elliptische Spiegel) bei verschwindenden Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Fronten erzielt

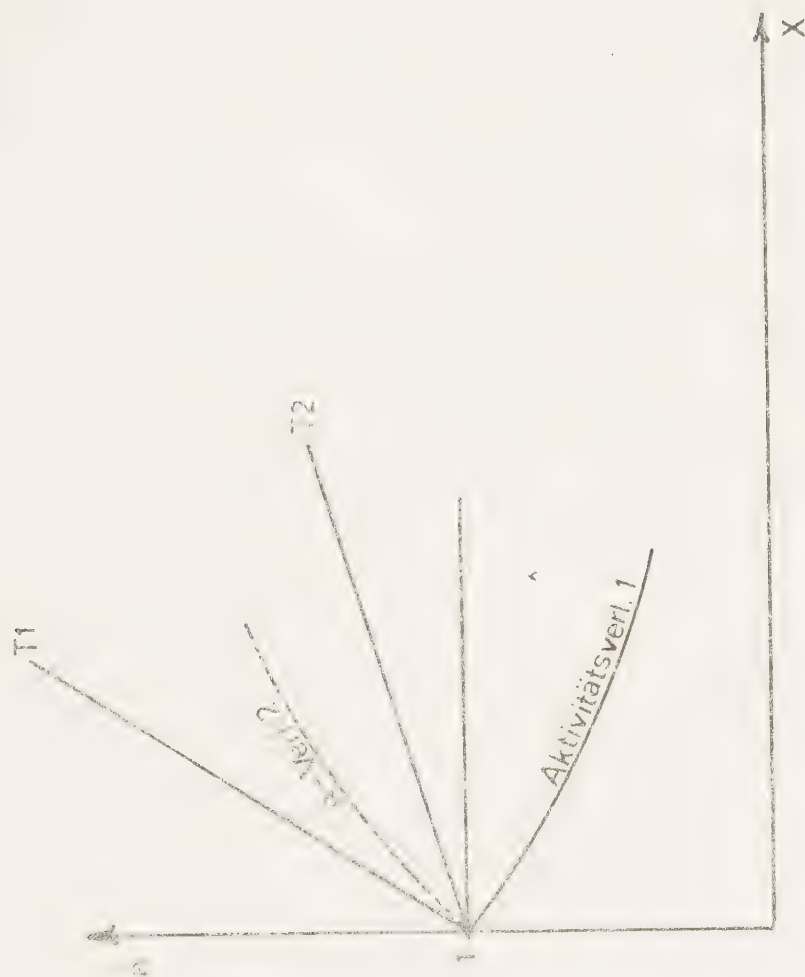


Abb. 7 - 4 Aktivitätsverläufe als Temperaturfunktionen vor der Kristallfront

werden. Aus der Bedingung 7.26 lassen sich nun für jeden Temperaturgradienten vor der Wachstumsfront kritische Wachstumsraten berechnen. Bei höheren Wachstumsraten kann es dann zu instabilem Wachstum auf Grund von konstitutioneller Unterkühlung kommen. In der Natur sind die Verhältnisse sicher komplizierter als in der einfachen Bedingung 7.26. So sind z. B. kinetische Effekte, der Einfluß der Kristallisationswärme und andere dabei nicht berücksichtigt. Die durchgeführte Betrachtung soll lediglich zeigen, welche Parameter zu ändern sind, um den Effekt der konstitutionellen Unterkühlung zu beherrschen.

7.5.4 Auswahl des geeigneten Transportmittels

Bei den folgenden Betrachtungen ist die Kenntnis der im System unter Gleichgewichtsbedingungen existierenden Spezies von grundlegender Bedeutung. Abb. 7-5 zeigt die Molzahlen bzw. Partialdrucke der im System $\text{ZnS} : \text{J}_2$ bzw. $\text{ZnS} : \text{J}_2 : \text{H}_2$ möglichen Spezies.

Es zeigt sich, daß der Transport von ZnS durch J_2 recht gut durch das Gleichgewicht $\text{ZnS} + \text{J}_2 \longrightarrow \text{ZnJ}_2 \quad 1/2 \text{ S}_2$ beschrieben wird. Die übrigen Spezies können bei näherungsweisen Betrachtungen vernachlässigt werden. In den Systemen $\text{ZnS} : \text{HCl}$ und $\text{ZnS} : \text{HBr}$ müssen jedoch die Spezies HCl , (HBr) und H_2S berücksichtigt werden.

Um das geeignetste Transportmittel für die ZnS-Züchtung zu bestimmen, wurden zunächst die Partialdruckverläufe der einzelnen Gasspezies als Funktion der Temperatur für die verschiedenen Halogene und Halogenwasserstoffe bestimmt. Hierzu wurde das Programm EPCBN benutzt (Rechnungen mit SOLGASMIX liefern natürlich gleiche Ergebnisse). Abb. 7-6 zeigt die berechneten Partialdruckver-

7 - 5 Liste der Partialdruckwerte und Molzahlen für den chemischen Gleichgewichtszustand. Die Werte stammen aus Rechnungen mit dem Programm EPCBN, die thermodynamischen Daten wurden den Barin-Knacke Tabellen entnommen

1. System ZnS : J₂

Einwaage: 1 Mol ZnS ; 1 Mol J₂ ; 0.1 Mol H₂
 Temperatur: 1103.14 K (= 830 °C)
 Gesamtdruck: 1 bar
 Volumen: 11.17 Liter

Kondensierte Phasen:

		Aktivität
ZnS (Sphalerit)	.63962 +00 Mol	1.000 +00
ZnS (wurtzit)	.00000 +00 "	.8190 +00

Gasphasen:

		Partialdr. (bar)
ZnJ ₂	.36038 +00 "	.2920 +00
S	.29750 +00 "	.2411 -07
S ₂	.17502 +00 "	.1418 +00
S ₃	.31750 -02 "	.2573 -02
S ₄	.19229 -03 "	.1558 -03
S ₅	.59209 -05 "	.4797 -05
S ₆	.22857 -05 "	.1852 -05
S ₇	.21426 -06 "	.1736 -06
S ₈	.12180 -07 "	.9870 -07
J ₂	.58394 +00 "	.4732 +00
J	.11136 +00 "	.9024 -01
Zn	.36717 -07 "	.2975 -07

2. System ZnS : J₂ : 0.1 Mol H₂

Einwaage: 1 Mol ZnS ; ; Mol J₂ ; 0.1 Mol H₂
 Temperatur: 1123 K (= 850 °C)
 Gesamtdruck: 1 bar
 Volumen: 13.33 Liter

Kondensierte Phasen:

		Aktivität
ZnS (Sphalerit)	.61671 +00 Mol	1.000 +00

Gasphasen:

		Partialdr. (bar)
ZnJ ₂	.38330 +00 "	.2865 +00
S	.47105 -07 "	.3521 -07
S ₂	.17369 +00 "	.1298 +00
S ₃	.27296 -02 "	.2040 -02
S ₄	.14202 -03 "	.1062 -03
S ₅	.34741 -05 "	.2597 -05
S ₆	.11266 -05 "	.8421 -06
S ₇	.92070 -07 "	.6882 -07
S ₈	.43547 -08 "	.3255 -08
H ₂ S ₂	.38307 -03 "	.2871 -03
H ₂ S	.26326 -01 "	.1970 -01
HS	.42091 -04 "	.3146 .04
H	.20364 -08 "	.1522 -08
H ₂	.17354 -02 "	.1297 -02
HJ	.14307 +00 "	.1069 +00
J	.12261 +00 "	.9164 -01
J ₂	.48387 +00 "	.3617 +00
Zn	.88704 -07 "	.6630 -07

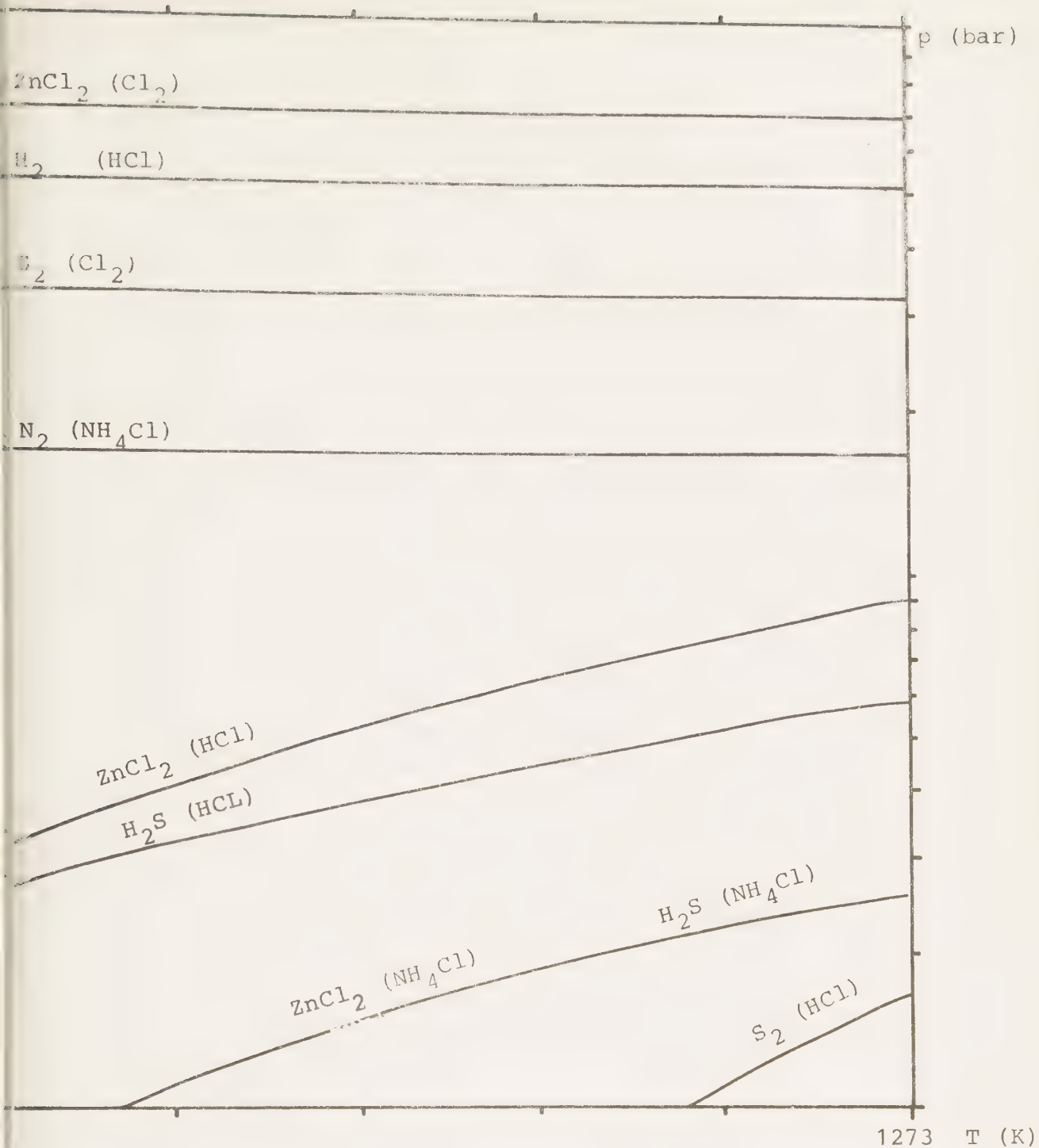


Abb. 7 - 6 Partialdruckverläufe in den Systemen ZnS:
 HCl , Cl_2 und NH_4Cl . Die zum jeweiligen
 Partialdruck gehörigen Transportmittel
 stehen in Klammern

Die Thermodynamischen Daten stammen aus den Barin Knacke-
 Tabellen, die Daten für ZnJ_2 von Kuniya (61)

läufe für die wichtigsten Spezies in den Systemen ZnS-Cl_2 ; ZnS-HCl und $\text{ZnS-NH}_4\text{Cl}$. Die Partialdruckverläufe von ZnCl_2 und S_2 im System ZnS-Cl_2 sind im gesamten Temperaturbereich von 1023 K - 1273K nahezu eben. Das heißt, die Lage des Gleichgewichts $\text{ZnS} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \frac{1}{2} \text{S}_2$ ist im betrachteten Temperaturbereich nahezu temperaturunabhängig. Daher besteht auch kein nennenswerter Unterschied im chemischen Potential der einzelnen Spezies zwischen Nährfront und Wachstumsfront. In diesem System findet demnach kein nennenswerter chemischer Transport statt. Etwas günstiger sind die Verhältnisse im System ZnS-HCl . Hier zeigen die Partialdruckkurven eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Jedoch ist der Anteil der für den Transport verantwortlichen Spezies am Gesamtdruck mit ca. 3×10^{-2} bar (Gesamtdruck 1 bar) zu gering, um hohe Transportraten erwarten zu lassen. Aus dem ansteigenden Verlauf der Partialdruckkurven folgt, daß die Transportrichtung von heiß nach kalt verläuft. Beim System $\text{ZnS-NH}_4\text{Cl}$ liegen die Verhältnisse ähnlich, doch ist der Anteil der "transportierenden" Spezies am Gesamtdruck noch geringer als beim System ZnS-HCl , es ist daher eine entsprechend geringere Transportleistung zu erwarten. Abb. 7-7 zeigt die entsprechenden Partialdruckverläufe für die Systeme ZnS-Br_2 und ZnS-HBr .

Beim System ZnS-Br_2 liegen die Verhältnisse wie bei ZnS-Cl_2 . Brom ist ebenso wie Chlor nicht als Transportmittel für ZnS geeignet. Das System ZnS-HBr dagegen zeigt nicht nur eine befriedigende Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks der "transportierenden Spezies", sondern gegenüber den entsprechenden Chlorverbindungen auch wesentlich höhere (1.7×10^{-1} gegen 3×10^{-2}) Absolutwerte.

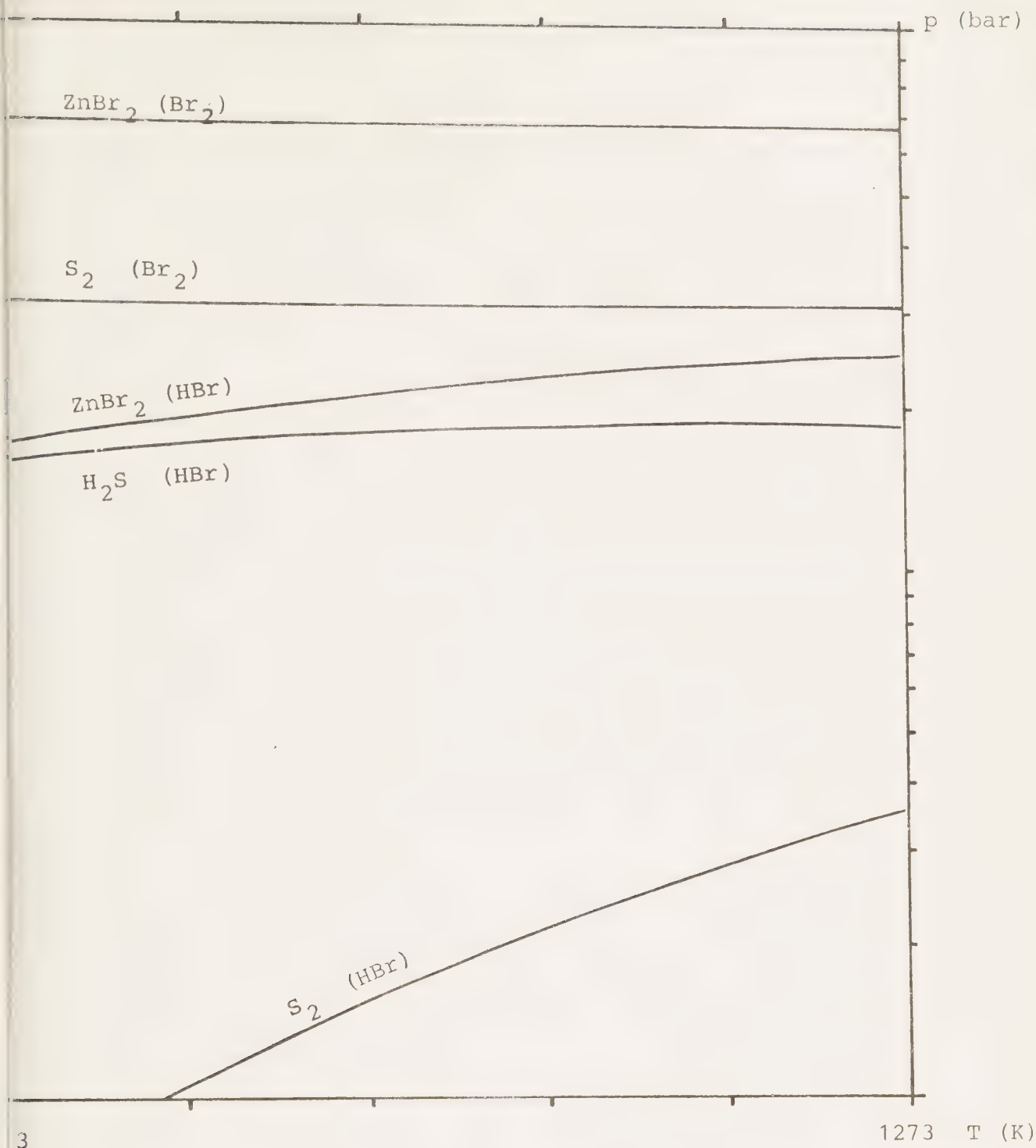


Abb. 7 - 7 Partialdruckverläufe in den Systemen ZnS:
 Br_2 und HBr

HBr ist also HCl als Transportmittel für ZnS vorzuziehen. Abb. 7-8 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für das System ZnS-J₂ sowie ein System ZnS-J₂ mit 10 mol (bezogen auf J₂) H₂. Offenbar zeigen die Partialdruckverläufe nicht nur eine gute Temperaturabhängigkeit, sondern auch hohe ($\sim 2 \times 10^{-1}$ bar) Absolutwerte. Durch Hinzufügen von Wasserstoff zum System werden die Absolutwerte der Partialdrucke entsprechend verringert, ohne daß die Temperaturabhängigkeit günstiger wird. Von einer Wasserstoffbeigabe sind also keine Vorteile hinsichtlich der Transportleistung zu erwarten.

Diese, aus einer qualitativen Betrachtung der Partialdruckkurven in Abhängigkeit von der Temperatur gewonnenen Aussagen werden von der quantitativen Auswertung der Systeme nach der Methode von NR bestätigt.

Abb. 7-9 zeigt die Werte der Flux-Funktion in Abhängigkeit von der Züchtungstemperatur für die Transportmittel HCl, Br₂, HBr, J₂ und J₂ + 10 % H₂.

Die Auswertung der Flux-Funktion für die verschiedenen Transportmittel zeigt, daß J₂ die günstigsten Werte liefert. Aus dem Verlauf der zugehörigen Kurve in Abb. 7-9 erkennt man ein Maximum der Flux-Funktion für J₂ bei ca. 1093 K. Die Abhängigkeit der Flux-Funktion von den beiden weiteren Freiheitsgraden P und ($a_{S_2} : a_{Zn}$) ersieht man aus Abb. 7-10. Die eine Kurve zeigt den Verlauf der Flux-Funktion bei 1093 K für verschiedene Werte des Gesamtdrucks P zwischen 0.1 und 3.1 bar. Zwischen 0.1 und ca. 1.3 bar steigt die Transportrate mit dem Gesamtdruck, darüber bleibt sie (bis >10 bar) nahezu konstant. Der günstigste Druckbereich liegt also bei ca. 1.5 bar, die Transportleistung hängt nicht wesent-

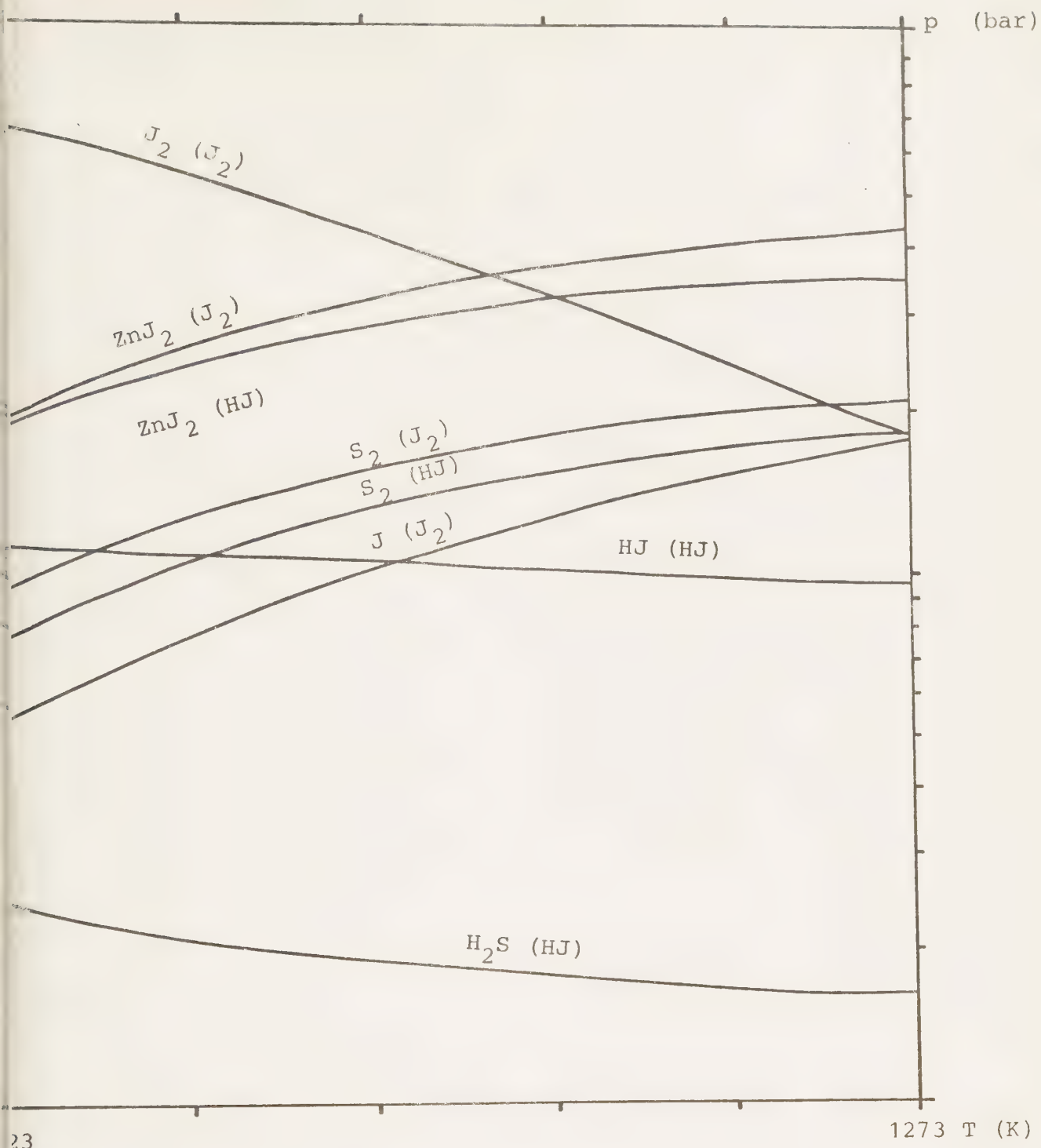


Abb. 7 - 8 Partialdruckverläufe in den Systemen ZnS:
 J_2 und J_2 mit 10 % H_2

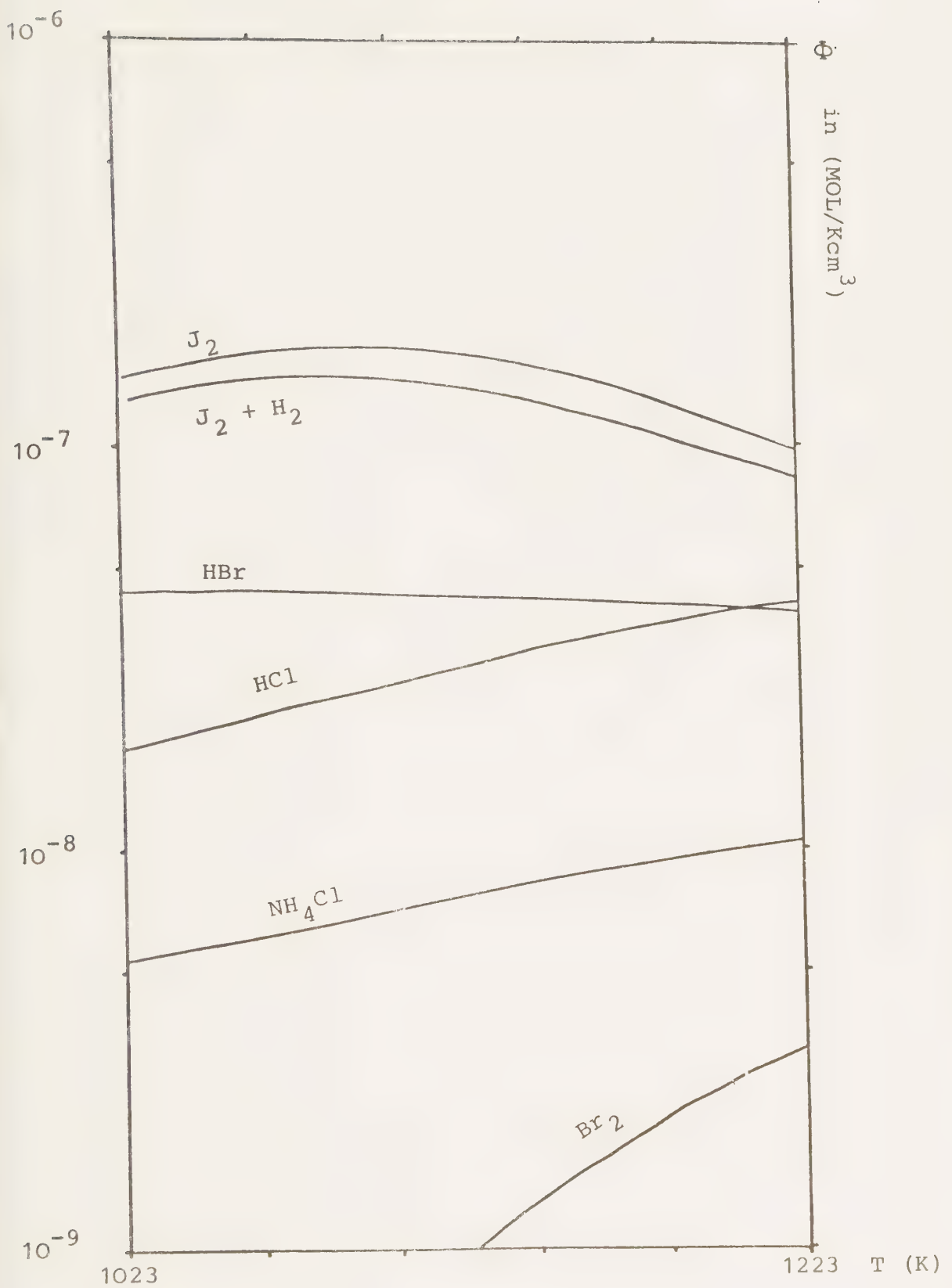


Abb. 7 - 9 Werte der Flux Funktion für verschiedene Systeme als Funktion der Temperatur

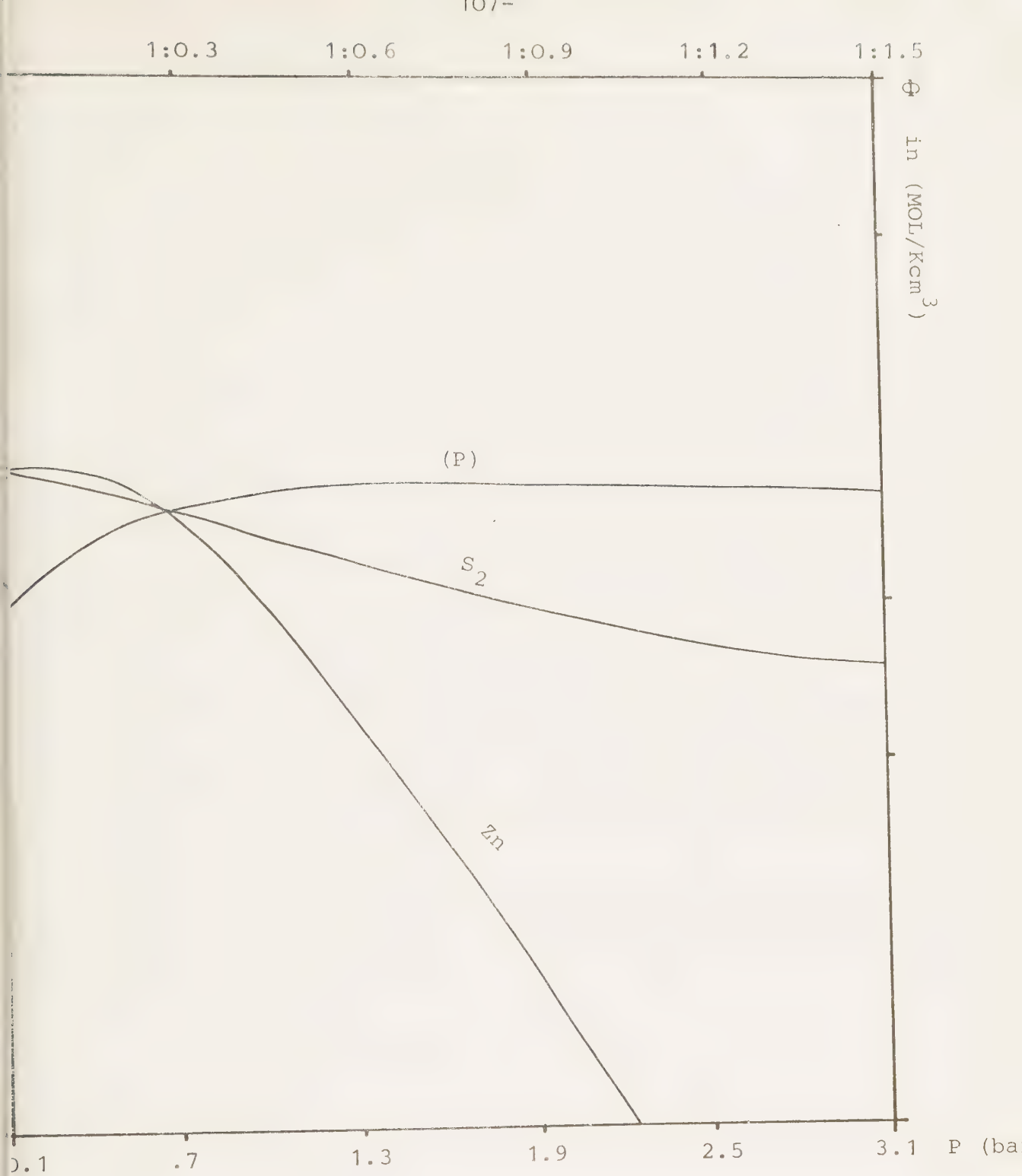


Abb. 7 - 10 Flux Funktion in Abhängigkeit vom Verhältnis J_2 zur Überschußkomponente (Zn bzw. S_2) (untere Kurven) bzw als Funktion des Drucks (obere Kurve)

lich vom Gesamtdruck ab. Die beiden übrigen Kurven zeigen den Verlauf der Flux-Funktion in Abhängigkeit vom Zn-Überschuß bzw. S_2 -Überschuß im System. Als unabhängige Variable wurde das Verhältnis der Jod-Einwaage zum Überschuß an Zn (S_2) gewählt (in Mol). Bei einem freien Gasvolumen von 1 cm^3 und einer Jodeinwaage von 10 mg entspricht dem Verhältnis 1 : 1 z. B. 2.5 mg Zn-Überschuß bzw. S_2 -Überschuß. Man sieht, daß 2.5 mg Zn-Überschuß bei einer Gaszone von 1 cm^3 die Transportrate um eine Größenordnung herabsetzt.

Schwefelüberschüsse wirken sich weniger kritisch auf die Transportleistung aus.

Bei der Präparation des Ausgangsmaterials muß also darauf geachtet werden, daß genau stöchiometrisches Material insbesondere ohne Zn-Überschuß hergestellt wird. Eine Stöchiometrieabweichung von 0,4 % führt bei dem Modellsystem (ca. 3 cm Nährstab, 0,8 cm $\varnothing$, 1 cm^3 Gaszone) zu dem Verlust einer Größenordnung in der Transportrate.

Die beste Transportleistung erhält man bei einer J_2 -Einwaage von 2.9 mg cm^{-3} , stöchiometrischem Material und einer Züchtungstemperatur von 1103K (830°C).

7.5.5 Konstitutionelle Unterdrückung

Aus der Betrachtung des Transportsystems nach dem Ansatz von FGH folgte das thermodynamische Kriterium für stabiles Wachstum (7.26):

$$\left. \frac{d}{dx} a_{\text{ZnS}} \right|_{x=0} ; a_{\text{ZnS}} = \frac{p_{\text{ZnJ}_2}}{p_{\text{J}_2}} \frac{p_{\text{S}_2}}{K_p(T)}$$

Aus den Partialdruckberechnungen mittels des Programms EPCBN kennt man die Partialdrucke p_i an der wachsenden Phasengrenzfläche. Die Ortsableitungen dieser Partialdrucke erhält man aus den Gleichungen 7.12 - 7.23. Den Wert der Gleichgewichtskonstanten K_p erhält man am bequemsten aus den Partialdruckwerten, ihre Temperaturabhängigkeit aus der Temperaturabhängigkeit derselben (alles aus den Rechnungen mit EPCBN). Um ein Gefühl dafür zu erhalten, ob bei der Züchtung von ZnS mit J_2 Wachstumsinstabilitäten aufgrund konstitutioneller Unterkühlung zu erwarten sind, wurden die Werte von a_{ZnS} für verschiedene Temperaturdifferenzen und Gaszusammensetzungen bestimmt.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

S ₂ -Überschuß zu J ₂ Einw.	Temperaturdifferenz zwischen Nährstab u. Kristall							
	10	20	30	40	50	60	70	
0 : 1	7.	9.	24.	32.	38.	45.	52.	Kritischer Gradient in K cm ⁻¹
1 : 1	9.			39.			72.	
10 : 1	10.			42.			77.	

Man sieht, daß bei stöchiometrischer Einwaage der Temperaturgradient vor der Phasengrenze etwas flacher sein kann als der mittlere Gradient $\Delta T/l$. Bei zunehmendem Schwefelüberschuß in der Gasphase erhöht sich dieser Wert des kritischen Gradienten. Offenbar sollte bereits bei geringen Schwefelüberschüssen (0.4 o/oo der Einwaage) der Gradient vor der Phasen-

grenze größer oder gleich dem mittleren Gradienten sein, um dem thermodynamischen Kriterium zu genügen. Um vor dem Effekt der konstitutionellen Unterkühlung sicher zu sein, sind daher Temperaturprofile gemäß Abb. 7-11 a anzustreben. Der Temperaturverlauf b garantiert nur bei gut stöchiometrischem Material stabiles Wachstum. Profil c ist zu vermeiden.

Eine quantitative Überprüfung dieser Aussagen ist leider sehr schwierig, da in situ Temperaturmessungen vor der wachsenden Kristallfront nahezu unmöglich sind. Immerhin zeigten die durchgeführten Züchtungsversuche, daß gegen Ende der Züchtungszeit instabiles Wachstum beobachtet wird. Näheres hierzu findet sich in Abschnitt 7.6.2.

7.5.6 Erzielbare Transportraten im System ZnS : J₂

Aus den Werten der Flux-Funktion nach NR läßt sich die zugehörige Transportrate unmittelbar herleiten:

$$J = D_0^* \frac{\Delta T}{\Delta x} * \Phi$$

Realistische Werte für die Diffusionskonstante D_0 sind $0.2 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (18). Realisierbare Werte für $\Delta T/\Delta x$ dürften zwischen 1 und 10 K cm^{-1} liegen. Daraus ergeben sich Transportraten von $0.3 - 3.0 \times 10^{-7} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}$. Dies entspricht Wachstumsraten von $0.5 - 5 \text{ mm/Tag}$. Zur Veranschaulichung sei die entsprechende Wachstumsrate mit Cl_2 genannt: 5 mm wachsen in 275 Jahren!

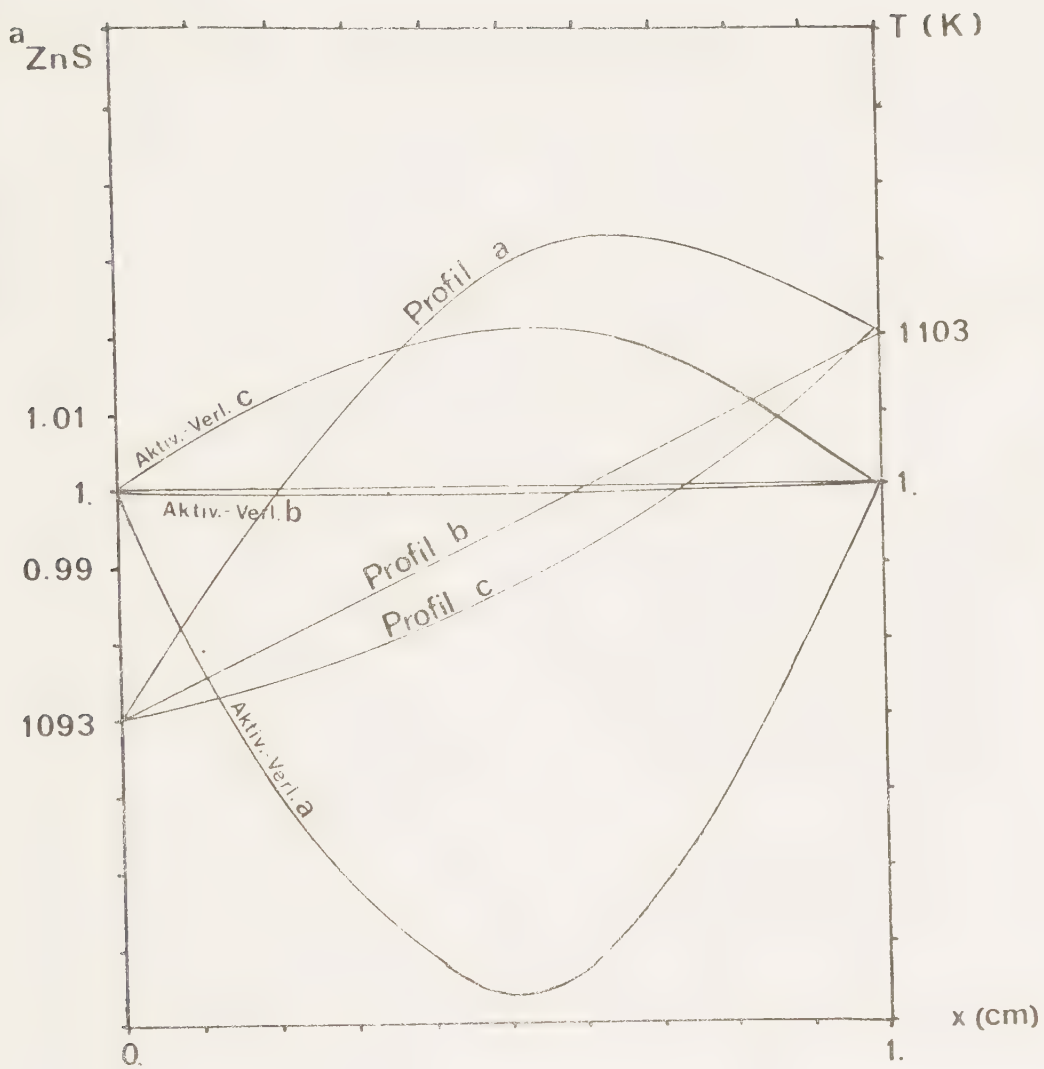


Abb. 7 - 11 Aktivitätsverläufe als Funktion angenommener Temperaturverläufe vor der wachsenden Kristallfront. (berechnet aus den Partialdruckwerten aus EPCBN nach dem Ansatz von Faktor, Garrett und Heckingbottom)

Bei der Bestimmung der Transportraten nach dem Ansatz von FGH erhält man die gleichen Zahlenwerte. Wegen der Ähnlichkeit der beiden Theorien zugrundeliegenden Annahmen ist dies auch zu erwarten.

Der Hauptvorteil des Ansatzes von NR kommt bei dem (wie sie herausstellte) einfachen System $\text{ZnS} : \text{J}_2$ nicht zum tragen: Die einfache Bestimmung der Transportraten beim Vorliegen mehrerer Transportmechanismen und in Systemen mit mehreren möglichen Phasen.

7.6 Experimentelle Arbeiten

7.6.1 Präparative Vorarbeiten

Im Abschnitt 7.5.4 wurde die starke Abhängigkeit der Transportrate von Stöchiometrieabweichungen gezeigt. Darüber hinaus beeinflußt der Überschuß einer Komponente im Gitter wesentlich die physikalischen Eigenschaften der Kristalle (Eigendotierung). Da die zugehörigen Substanzmengen weit unter der bei der Einwaage erzielbaren Genauigkeit liegen, sind geeignete Maßnahmen zu treffen, um die Präparation von Material genau definierter Zusammensetzung zu erhalten. Dabei sind auch die Einwaagefehler aufgrund von Oxidhäuten und anderen Verunreinigungen zu beachten. Des weiteren müssen geeignete Verfahren zum Einbringen definierter Mengen des Transportmittels in die Züchtungsampulle ($\sim 1 - 5 \text{ mg J}_2$) angewandt werden.

Wesentliche apparative Voraussetzung für die Erfüllung der genannten Forderungen ist ein Hochvakuum-Präparationspumpstand. Der Pumpstand muß über Tage

hinweg ein Vakuum $< 10^{-6}$ Torr gewährleisten.

Diese Forderung wird am billigsten von einer Öldiffusionspumpe mit wassergekühltem Baffle erfüllt.

Typische Arbeiten bei der Präparation sind:

Ausheizen von Material in Quarzrohren, Sublimation von Ausgangsmaterialien, Glühen unter H_2 , Einbringen von J_2 und Abschmelzen von Ampullen.

Um diese Arbeiten mit erträglichem Aufwand durchführen zu können, wurde der in Abb. 7-12 schematisch gezeigte Pumpstand aufgebaut. Als Vorpumpe dient eine 2-stufige Drehschieberpumpe EDM-2 der Fa. Edwards.

Die Öldiffusionspumpe ist eine Diffstack-Pumpe mit 60 mm Kragenweite, ebenfalls von Edwards. Der Pumpenkörper enthält ein integriertes Baffle.

Auf der Diffusionspumpe sitzt ein Anschluß-Stück mit Kleinflansch-Anschlüssen für ein Penning-HV-Messkopf, einen Gaseinlaß und den Pumpflansch 40 KF für die anzuschließenden Apparaturen. Um ohne unerwünschtes Flanschmaterial auf der HV-Seite Arbeiten in verschiedenen Höhen (wegen unterschiedlicher Bauhöhe der benötigten Rohröfen, Abschmelzen in Arbeitshöhe etc.) zu gestatten, wurde der gesamte HV-Teil beweglich mit Kugelbuchsen an 2 Säulen aufgehängt. Der Gas-Einlaßflansch dient zum Einlassen von Gasen (meist H_2) in das HV-System, wenn dies von der Präparationstechnik her erforderlich ist. Ein Gegengewicht gestattet ein leichtes Verfahren der Pumpe samt der evtl. benötigten Gasflasche.

Das Endvakuum der Anlage ist etwa 10^{-7} Torr. Meist werden Arbeitsdrucke von 2×10^{-7} Torr erzielt. Zum Abpumpen üblicher Präparationsampullen (20 mm $\varnothing$, 100 mm Länge) auf ein Vakuum von besser als 10^{-5} Torr werden meist weniger als 10 Minuten benötigt.

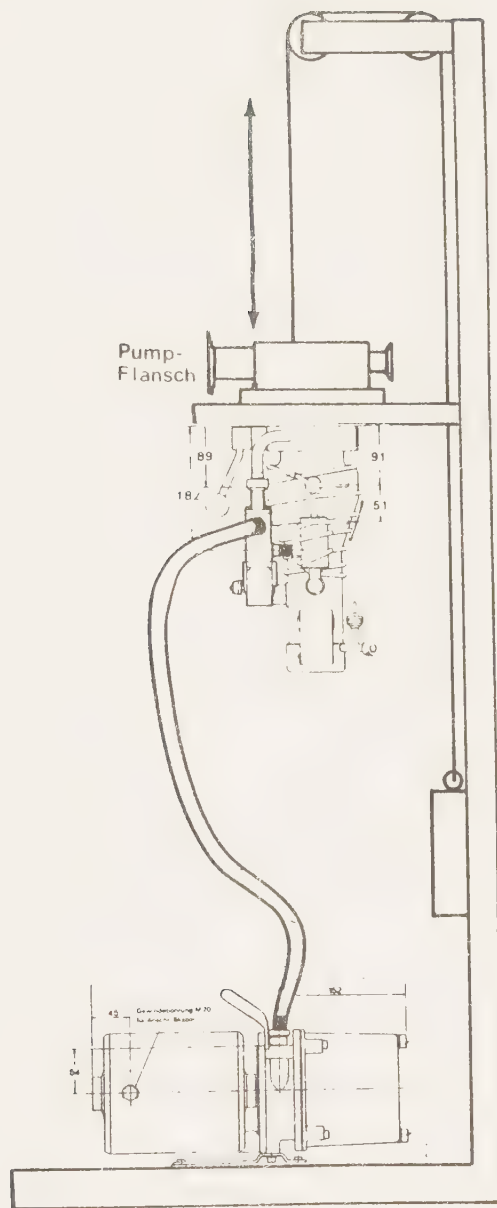


Abb. 7 - 12 Präparationspumpstand mit beweglichem HV - Teil (veränderliche Arbeitshöhe)

Die ersten Transportversuche wurden mit fertigem ZnS der Qualität Optipur von Merck durchgeführt. Die Analyse von Merck weist hierfür aus:

Si	max	1×10^{-2}	%
Pb	max	5×10^{-3}	%
Cu	max	1×10^{-4}	%
Ni	max	1×10^{-3}	%
Co	max	2×10^{-3}	%
Fe	max	1×10^{-3}	%
Mg	max	2×10^{-3}	%

Aus diesem Material präparierte Stäbe zeigen eine gelb-grüne Farbe. Größere Einkristalle wurden nicht erzielt. Das Ergebnis eines Züchtungsversuches ist in Abb. 7-12 zu sehen. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich unter Abschnitt 7.6.2. Um möglichst noch sauberes Material zu erhalten, wurde dazu übergegangen, ZnS direkt aus den Elementen zu synthetisieren. Als Ausgangsmaterial diente metallisches Zink der Reinheit 5 N der Fa. Preussag und Schwefel nach DAB 7.

Beide Materialien wurden vor der Synthese durch mehrfache Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die verwendeten Quarzrohre wurden nach folgendem Verfahren gereinigt:

1 Tag in konz. HNO_3

Spülen, 3x mit vollentsalztem Wasser,

5x mit bidest

Ausheizen 24 h bei 1200 K und $< 10^{-6}$ Torr.

Bei der Synthese ergeben sich folgende Schwierigkeiten: Der hohe Sättigungsdampfdruck des Schwefels gestattet lediglich ein Aufheizen auf weniger als 900 K. Bei

dieser Temperatur überzieht sich die Zinkschmelze lediglich mit einer ZnS-Schicht, die als Passivierungsschicht wirkt und eine weitere Reaktion verhindert.

Auch nach 4 Wochen ist das Material noch nicht vollständig umgesetzt. Eine Zugabe von J_2 als Mineralisator verbessert dies nur unwesentlich. Nach einigen Versuchen bewährte sich folgendes Verfahren:

Eine Quarzampulle (20 mm $\varnothing$ ca. 200 mm lang) wird in der Mitte auf ca. 10 mm verjüngt. In die eine Ampullenhälfte wird der Schwefel eingebracht, in die andere, durch die Engstelle getrennt, das Zn. Die Ampulle wird evakuiert ($< 10^{-6}$ Torr) und abgeschmolzen. Die Geometrie gestattet es, beide Ampullenhälften unabhängig voneinander zu erhitzen. Um ein Zusetzen der Verbindungsstelle zu verhindern, wird diese mit einem schmalen Rohrofen (Heraeus-Stativofen) auf 1300 K gehalten. Die Wärmestrahlung genügt, um auch den Schwefel auf ca. 600 K (geschätzt) zu halten. Erwärmt man nun das Zn mit dem Propangas-Sauerstoff-Brenner auf ca. 1200 K, reagieren die beiden Komponenten rasch unter Leuchterscheinung. Beim Einsetzen der Reaktion ist der Brenner zu entfernen, da die Reaktionswärme genügt, um den Prozess aufrecht zu erhalten. Versuche, den Brenner durch einen Widerstandsofen zu ersetzen, endeten stets mit einer Explosion. Nach ca. 10 min sind ca. 90 % der Substanzen umgesetzt. Die restlichen 10 % reagieren recht träge, da das bereits synthetisierte ZnS als Puffer wirkt. Nach ca. 1 h, während der abwechselnd beide Rohrhälften mit dem Brenner erhitzt werden, ist der Prozess so weit fortgeschritten, daß die Ampulle in einen Muffelofen mit 1200 K gelegt werden kann. Nach weiteren 48 h ist die Synthese abgeschlossen.

Die Ampulle wird geöffnet und das Material wird 24 h lang bei 1000 K im Hochvakuum ausgeheizt, um Überschußkomponenten zu entfernen.

Zur Darstellung kompakter Stäbe, wie sie für die Gaszonen-Züchtung erforderlich sind, wird das Material in Quarzrohre (8 mm Ø, 200 mm lang) gefüllt. Die evakuierten Rohre werden mit 2 cm/Tag durch das Profil eines SiC-Rohrofens gezogen. Bei einer Peak-Temperatur von 1500 K bilden sich durch Sublimation kompakte Stäbe von ZnS.

Im Prinzip ließe sich die Kompaktierung auch durch Transport mit Jod bei 1100 K durchführen. Um den Unsicherheiten hinsichtlich der eingebauten Jodmengen zu entgehen, wurde dieses Verfahren jedoch nicht angewendet.

Ca. 3 cm lange Stücke der kompaktierten Stäbe werden in Züchtungsampullen der in Abb. 7-13 gezeigten Form gebracht. Die Ampullen werden evakuiert ($< 10^{-5}$ Torr). Anschließend werden ca. 200 Torr Reinstwasserstoff (5 N) in das System eingelassen und das Material ca. 1 h bei 1000 K geglüht. Zweck dieses Schrittes ist die Entfernung etwaiger Oxidhäute. Anschließend wird die Temperatur auf 900 K erniedrigt und Hochvakuum angelegt. Zweck dieses Schrittes ist die Entfernung evtl. noch vorhandener Überschüsse an Zink oder Schwefel. Nach 12 h wird der Ofen entfernt. Das Transportmittel wird eingebracht, indem ein definiertes (228 ml) Volumen mit dem Sättigungsdampfdruck des J_2 bei 293 K befüllt wird. Friert man diese Jodmenge in der Züchtungsampulle aus, so entspricht dies 1 mg J_2 -Einwaage. Dieser Schritt wird mit der in Abb. 7-14 gezeigten Anordnung durchgeführt.

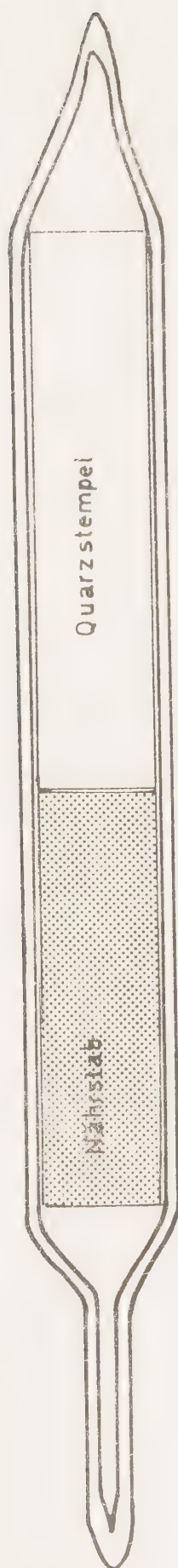


Abb. 7 - 13 Züchtungsampulle

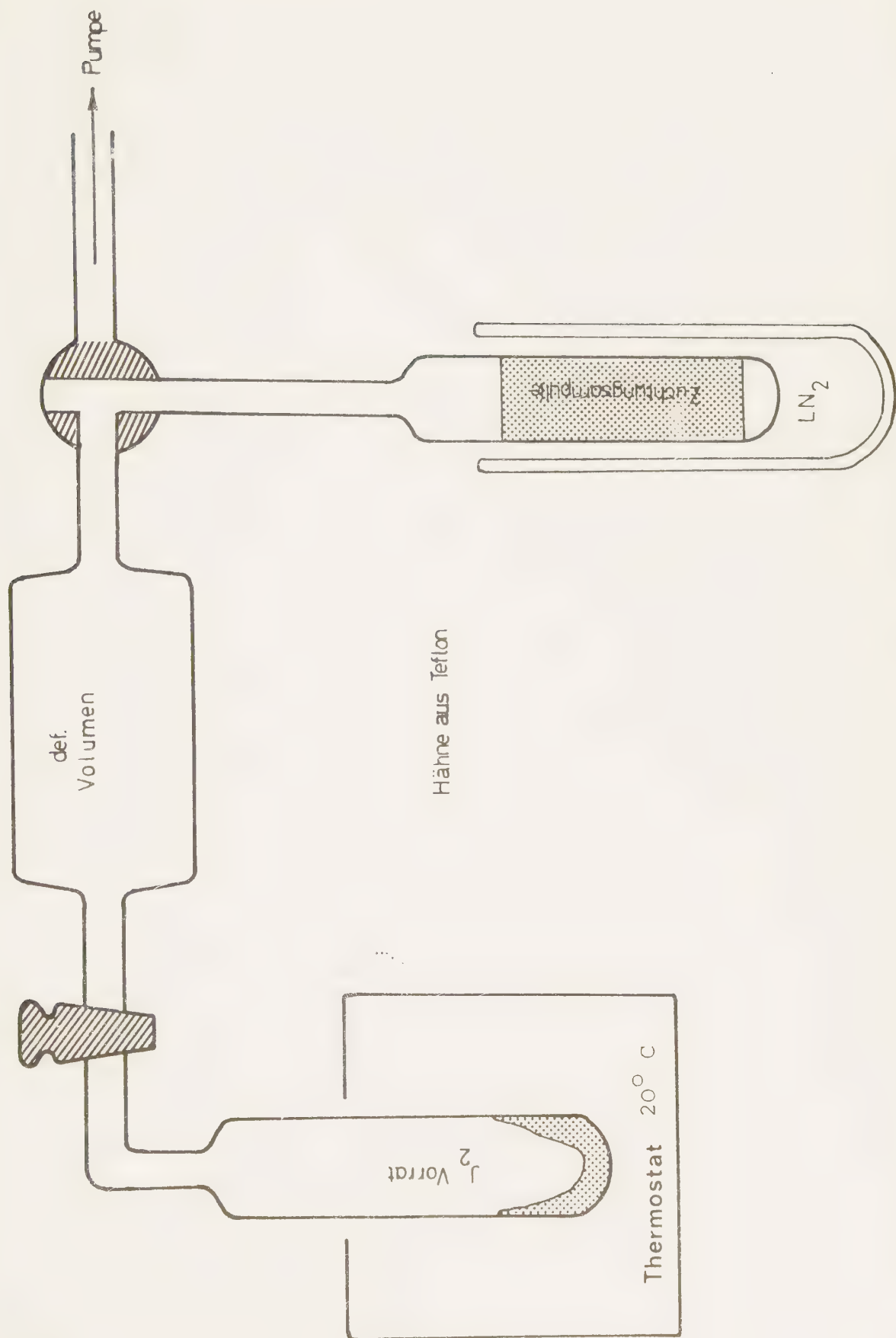


Abb. 7 - 15 Polykristalliner Körper aus Merck- Material

Durch Verschieben des Quarzstempels Q (Abb. 7-13) wird die gewünschte Zonenlänge eingestellt und die Ampulle am Ende des Stempels abgeschmolzen.

7.6.2 Ergebnisse der Züchtungsexperimente

Da zunächst keine Experimentierkapazität im Spiegelofen zur Verfügung stand, wurden die ersten Experimente in einem Heraeus-Rohrofen des Typs B1.8/25 durchgeführt. Es wurden stets Ampullen der in Abb. 7-13 gezeigten Geometrie verwendet. Die Länge der Gaszone wurde auf 10 mm eingestellt, die Länge des Nährstabs lag bei ca. 3 cm. Folgende Züchtungsversuche wurden durchgeführt:

1. Als Ausgangsmaterial wurde ZnS Suprapur der Fa. Merck verwendet. Die Jodeinwaage betrug 10 mg, die Ofentemperatur lag bei 1173 K. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm/h wuchs der in Abb. 7-15 gezeigte kompakte Stab. Das Material ist gelbgrün gefärbt. Das erste Drittel transparent mit Einschlüssen, der Rest körnig. Der Körper wurde längs zersägt. Es zeigte sich, daß er aus ca. 2 mm breiten Domänen besteht, die sich längs des Körpers erstrecken. Das letzte Drittel ist nicht mehr kompakt, sondern dendritisch gewachsen.
2. Als Ausgangsmaterial diente von uns synthetisiertes ZnS. Die Jodeinwaage betrug 10 mg. Die Ofentemperatur lag bei 1073 K. Die ersten 10 mm wurden mit einer Geschwindigkeit von

Abb. 7 - 15 Kristall

Abb. 7 - 16

Abb. 7 - 17

0.5 mm/h gezogen, anschließend wurde auf 0.1 mm/h reduziert. Das Ergebnis des Versuchs ist in Abb. 7-16 zu sehen. Das Material ist einkristallin ohne Kontakt mit der Ampullenwand gewachsen. Die bevorzugte Spaltebene (110) liegt senkrecht zur Ziehachse. In der Abbildung sind zwei Spaltplättchen zu sehen. Die Färbung des Materials ist ganz leicht gelbgrün.

3. Als Ausgangsmaterial diente wieder selbst synthetisiertes ZnS. Die Jodeinwaage betrug ebenfalls 10 mg. Als Ofentemperatur wurde 1173 K gewählt. Es wurde 24 h mit 0.2 mm/h gezogen, anschließend mit 0.1 mm/h. Das Ergebnis ist in Abb. 7-17 zu sehen. Das erste Drittel des Körpers ist einkristallin gewachsen, transparent, leicht gelbgrün gefärbt. Auf der Oberfläche sind deutlich Zwillingsstreifen (oder Stapelfehler?) zu erkennen. Die ausgezeichnete Spaltebene liegt auch hier senkrecht zur Ziehrichtung. Im hinteren Teil ist der Körper zunehmend dünner gewachsen. Die körnige Struktur deutet auf dendritisches Wachstum hin.

Eine Reihe weiterer Versuche, die nicht Einkristalle zum Ziel hatten, bestätigten, daß die günstigste Züchtungstemperatur bei ca. 1123 K liegt.

Zwei Versuche mit karbonisierten Ampullen bestätigten im wesentlichen das Ergebnis Nr. 3.

Im Spiegelofen wurde lediglich ein Züchtungsversuch durchgeführt. Er erbrachte bei einer konkaven Phasengrenzfläche lediglich polykristallines Wachstum.

7.6 Diskussion und Ausblick

Die durchgeführten Versuche sind nur als Vorversuche anzusehen. Sie sollen lediglich die Ergebnisse der vorausgegangenen Rechnungen kontrollieren und die Eignung der eingeführten präparativen Verfahren demonstrieren. Sie bestätigen, daß kontrolliertes, einkristallines Wachstum nach der Gaszonen-Transportmethode möglich ist. Die Keimauswahl mittels einer Kapillare ist offenbar ein taugliches Verfahren.

Auffallend ist, daß bei allen Versuchen, außer dem facettiert gewachsenen Kristall aus Versuch 3, das Ende des gewachsenen Körpers auf instabiles Wachstum hinweist. Die unter Abschnitt 7.5.5 durchgeführten Berechnungen zeigten, daß bei zu flachen Temperaturprofilen vor der Phasengrenze des wachsenden Kristalls mit konstitutioneller Unterkühlung gerechnet werden muß. Die Gefahr nimmt bei Stöchiometrieabweichungen zu. Die Versuchsergebnisse lassen folgende Interpretation zu:

1. Während des Züchtungsprozesses ändern sich die Wärmeströme durch den wachsenden Kristall derart, daß die Gradienten vor der Wachstumsfront zu klein werden.
2. Aus dem Nährstab werden trotz der unter 7.6.1 beschriebenen Präparation noch Überschüsse einer Komponente freigesetzt, die den Wert des kritischen Temperaturgradienten erhöhen.
3. Beide Mechanismen wirken zusammen

Die Beherrschung des Züchtungsprozesses im Spiegelofen wird noch viel Arbeit erfordern. Ausgehend von den vorliegenden Erfahrungen und den Arbeiten von Baumann (60) müssen folgende Hauptprobleme gelöst werden:

1. Trotz der "Gauss-schen" Temperaturverteilung im Spiegelofen muß die minimale Temperatur im System noch so hoch liegen, daß es nicht zum Auskondensieren einzelner, für den Transport wichtiger Spezies kommt. Hierzu werden möglicherweise ohmsch-beheizte Nachheizer erforderlich sein.
2. Ebenso wie bei den Versuchen zur CdTe Sublimationszüchtung von Baumann werden geeignete Maßnahmen zur Realisierung konvexer Phasengrenzen gefunden werden müssen. Ein Karbonisieren der Züchtungsampullen wird jedoch nicht anwendbar sein. Rechnungen mit EPCBN zeigen, daß der Kohlenstoff bei der Züchtungstemperatur zwar schwach, angesichts der dünnen (ca. 1) Schichten jedoch spürbar vom Schwefel angegriffen wird.
3. Zur Charakterisierung der Kristallqualität müssen geeignete Verfahren ausgearbeitet werden. Zur Bestimmung der Reinheit eignen sich IR- Spektroskopie und evtl. ESR. Die Beurteilung der Realstruktur wird am günstigsten durch Ätzverfahren erfolgen. Bei sehr kleinem Abstand der Stapelfehler müßte auf die Auswertung der diffusen Röntgenstreuung zurückgegriffen werden.

Anhang 1: Übersicht über wichtige gasdynamische Kennzahlen (aus (6)).

Kennzahlen:

Reynolds	$Re = \rho \frac{v l}{\eta}$	Strömung entlang einer festen Wand
Prandtl	$Pr = \frac{\nu}{\chi}$	Kombinierter Material- und Wärmetransport
Nusselt	$Nu = \frac{l}{\Delta T} \frac{\partial T}{\partial n}$	Wärmeübergang durch eine Grenzfläche
Grashof	$Gr = b \beta l^3 \frac{\Delta T}{\nu^2}$	Wärmediffusion im Schwerefeld (Einsetzen von Konvektion)
Rayleigh	$Ra = b \beta l^3 \frac{\Delta T}{\nu \chi}$	
Bond	$Bo = b \frac{l^2 g}{\gamma}$	Formeinfluß der Kapillarität gegenüber Gravitation
Marangoni	$Ma = - \frac{\partial \chi}{\partial T} \cdot \frac{\Delta T l}{\eta \chi}$	Strömung bewirkt durch Gradienten der Oberflächenspannung

$$\chi = \frac{\lambda}{\rho c_v}$$

$$\beta = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

Angang 2: Berechnung der Temperaturverteilung im Spiegelofen

Zur Berechnung der Strahlungsverteilung im Innern des Einfach- oder Zweifachellipsoidofens (Abb. 6.1.) wird eine Anzahl von monochromatischen "Photonen" aus der als schwarzer Körper idealisierten Lampenwendel emittiert. Anschließend wird der geometrische Weg jedes "Photons" verfolgt. Im Zielgebiet wird die Dichte ausgezählt.

Laufweg der "Photonen"

1. Festlegung des Koordinatensystems

Beim Doppelellipsoid liegt der Ursprung des kartesischen Koordinatensystems im gemeinsamen Brennpunkt der beiden Ellipsoide. Beim Einfachellipsoid wechselt der Ursprung ständig zwischen den beiden Brennpunkten hin und her.

2. Auf der als quaderförmig angenommenen Lampenwendel, deren Mittelpunkt in F_1 liegt (Abb. 6.3.), wird der Austrittspunkt $P_0 (x_0, y_0, z_0)$ des "Photons" gewürfelt, wobei auf statistische Gleichverteilung über die gesamte Quaderoberfläche zu achten ist:

Der Zufallszahlengenerator erzeugt Zahlen, die gleichverteilt im abgeschlossenen Intervall $<0,1>$ liegen.

Das Intervall wird, entsprechend den Quaderflächengrößen, in sechs Teile eingeteilt, so daß auf diese Weise zunächst die Austrittsfläche bestimmt wird. Innerhalb dieser Fläche werden nach dem gleichen Zufallsprinzip die Koordinaten des Austrittspunktes festgelegt.

Im Doppelellipsoid werden alternierend "Photonen" aus Wendel 1 und Wendel 2 emittiert.

3. Nach Festlegung von P_0 wird die Abstrahlrichtung gewürfelt, wobei statistische Gleichverteilung der Richtungen im Halbraum (Raumwinkel 2π) zu erreichen ist. Sind $q_1, q_2 \in \langle 0,1 \rangle$, so ergeben sich die für die Bestimmung der Abstrahlrichtung notwendigen Winkel (Abb.6.5.) zu:

$$\theta = \arccos(1 - 2q_1)$$

$$\phi = \pi q_2$$

4. Es wird die Gleichung der Geraden g_1 aufgestellt, auf der das "Photon" läuft, mit dem unter 2. bestimmten Bezugspunkt und der unter 3. bestimmten Richtung.

$$g_1 : \frac{x - x_0}{\cos \phi} = \frac{y - y_0}{\sin \phi} = \frac{z - z_0}{\cos \theta}$$

5. Diese Gerade hat zwei Schnittpunkte mit dem Ellipsoid I.

$$\text{Ellipsoid: } (x-f)^2 b^2 + y^2 a^2 + z^2 a^2 = a^2 b^2$$

f = Brennpunkteabstand.

Schnittpunkte: $P_1(x_1, y_1, z_1), P_2(x_2, y_2, z_2)$

$$x_{1/2} = -\frac{B}{2A} \pm \sqrt{\frac{B^2}{4A^2} - \frac{C}{A}}$$

$$y_{1/2} = (x_{1/2} - x_0) \frac{\sin \phi}{\cos \phi} + y_0$$

$$z_{1/2} = (x_{1/2} - x_0) \frac{\cos \theta}{\cos \phi} + z_0$$

$$A = b^2 \cos^2 \phi + a^2 \sin^2 \phi + a^2 \cos^2 \theta$$

$$B = 2fb^2 \cos^2 \phi - 2a^2 x_0 \sin^2 \phi + 2a^2 y_0 \sin \phi \cos \phi - 2a^2 x_0 \cos^2 \theta + 2a^2 z_0 \cos \phi \cos \theta$$

$$C = f^2 b^2 \cos^2 \phi + x_0^2 y_0^2 a^2 \sin^2 \phi - 2a^2 x_0 y_0 \cos \phi \sin \phi + a^2 x_0^2 z_0^2 \cos^2 \theta + a^2 y_0^2 \cos^2 \phi + z_0^2 a^2 \cos^2 \phi - 2a^2 x_0 z_0 \cos \phi \cos \theta - a^2 b^2 \cos^2 \phi$$

Erfüllt der Schnittpunkt x_2 die Bedingung $x_2 > 0$, so trifft das "Photon" das Ellipsoid I nicht mehr, sondern läuft in das Ellipsoid II. Dann ist erneut der Schnittpunkt der Geraden mit dem Ellipsoid II zu berechnen. Dessen Gleichung lautet:

$$(x+f)^2 b^2 + y^2 a^2 + z^2 a^2 = a^2 b^2$$

6. Jetzt wird in einem der beiden Ellipsoide (Siehe 5.) die Reflexion durchgeführt. Im Auftreffpunkt P_2 wird die Normale n_1 aufgestellt (siehe Abb. 6.3).

$$n_1: \frac{x - x_2}{\frac{\partial F}{\partial x}_{x=x_2}} = \frac{y - y_2}{\frac{\partial F}{\partial y}_{y=y_2}} = \frac{z - z_2}{\frac{\partial F}{\partial z}_{z=z_2}}$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 2(x+f)/a^2, \quad \frac{\partial F}{\partial y} = 2y/b^2, \quad \frac{\partial F}{\partial z} = 2z/b^2$$

Der Punkt B wird so festgesetzt, daß $\overline{P_2 B} = 1$. Daraus wird A so bestimmt, daß $\angle ABP_2 = 90^\circ$. Die Gerade durch AB ergibt mit der Bedingung $\overline{AB} = \overline{AC}$ den Punkt C. Durch die Punkte P_2 und C ist der reflektierte Strahl festgelegt.

Die Reflexionswahrscheinlichkeit ist ein Faktor $R < 1$, der die Reflexionseigenschaften der Spiegeloberfläche beinhaltet, wobei die Wellenlängenabhängigkeit von R bei der verwendeten Aluminiumreflexionsschicht ohne nennenswerten Fehler vernachlässigbar ist, da sie im gesamten Emissionsbereich der Wendel nahezu konstant ist.

7. Die Reflexion des "Photons" an der Hohlraumwand wird so lange wiederholt, bis für seine Existenzwahrscheinlichkeit W gilt:

$$W = R^n < 0,1 \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Dabei wurde 0,1 willkürlich festgelegt und kann jederzeit verändert werden.

8. Um das Modell an ein reales Kristallzüchtungs-experiment anzupassen, wird ein zylindrischer Körper mit Radius ρ und Länge ℓ , senkrecht zur großen Halbachse a durch den Brennpunkt F_2 gelegt. Sinnvollerweise gilt für $\rho:\rho \ll a$ und für $\ell:\ell \leq 2b^2/a$. Infolge der vorhandenen Wärmeleitfähigkeit stellt sich längs des Stabes (z -Richtung) eine Temperaturverteilung ein, für die folgende Beziehung angenommen wird:

$$T = T_0 e^{-Kz^2}$$

Radiale Temperaturgradienten werden nicht berücksichtigt.

Da bei Experimenten auf der Erde der zylindrische Körper senkrecht zur Erdoberfläche im Ofen steht, wobei sich seine Mitte in F_2 befindet, wird infolge der Konvektion der Teil oberhalb von F_2 ($z > 0$) stärker erhitzt als der unterhalb F_2 ($z < 0$).

Im Modell werden deshalb zwei verschiedene Leitfähigkeiten K^O für $z > 0$ und K^U für $z < 0$ mit $K^O > K^U$ verwendet.

9. Trifft ein "Photon" nach n Reflexionen an der Spiegelwand auf den Zylinder, an der Stelle mit $z = z_a$ mit der Existenzwahrscheinlichkeit $W = R^n$, so wird es infolge der thermischen Leitfähigkeit des Körpers an der Stelle mit $z = z_e$, die nach dem Zufallsprinzip bestimmt wurde, reemittiert.

$$z_e = \pm e^{-Kz^2} \quad z = q\ell/2 \quad q \in \langle 0, 1 \rangle$$

wobei $K = K^O$ oder $K = K_U$ gilt und q im Intervall $\langle 0, 1 \rangle$ gleich verteilt ist.

Die Emssionsrichtung wird ebenfalls nach den Zufallszahlenprinzip bestimmt (siehe Punkt 3.)

10. Es folgen weitere Reflexionen an der Wand bzw. weitere Absorptions-Emissions-Prozesse, bis die Bedingung $W < 0,1$ erfüllt ist.

11. Um die Strahlungsdichte an einer bestimmten Stelle des Hohlraumes zu berechnen, wird an dieser Stelle eine Box der Ausdehnung $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ aufgestellt, die die Anzahl der sie durchdringenden "Photonen" aufsummiert.

In einem Simulationsexperiment wird dabei eine Anzahl N (Größenordnung: $N = 10.000$) von "Photonen" nacheinander aus der/den Lampenwendel(n) emittiert und bei jedem Durchgang durch die interessierende Box mit der jeweiligen, noch vorhandenen, Existenzwahrscheinlichkeit registriert.

12. Berechnung der achsialen Temperaturverteilung im Kristall aus der "Photonen"-Dichteverteilung.

Die Energie, die von der Lampenwendel pro Zeiteinheit abgestrahlt wird, beträgt, wenn die Wendel als schwarzer Körper (Quader mit der Oberfläche F_W) der Temperatur T_W betrachtet wird:

$$E_W = \sigma F_W T_W^4 \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^2 \text{ s grad}^4$$

Werden pro Zeiteinheit N "Photonen" ausgesandt, beträgt die Energie pro "Photon":

$$E_{Ph} = \frac{1}{N} \sigma F_W T_W^4$$

Werden in einem Volumenelement V des Probekörpers (Zylinder mit Radius R und Höhe Δz) pro Zeiteinheit

n "Photonen" gezählt, so strahlt dieses Volumenelement pro Zeiteinheit die Energie ab:

$$\begin{aligned} E_V &= 2\pi R \Delta z \sigma T_V^4 \\ &= \frac{n}{N} \sigma F_W T_W^4 \end{aligned}$$

d.h. dieses Volumenelement befindet sich auf der Temperatur:

$$T_V = \sqrt[4]{\frac{n}{N} \frac{F_W}{2\pi R \Delta z} T_W^4}$$

Auf diese Weise läßt sich die achsiale Temperaturverteilung längs des Probenkörpers angeben.

13. Radiale Temperaturverteilung

Um eine Temperaturverteilung auszurechnen, wird die Energie berechnet, die ein Volumenelement durch seine Oberfläche frei abstrahlt (wie beschrieben unter 12.).

Zur Berechnung der radialen Temperaturverteilung wird ein Element des Kristallstabes mit Radius R und der Höhe Δz in m gleiche Segmente eingeteilt (Abb.6.4.). Die abstrahlende Oberfläche ΔF ergibt sich zu:

$$\Delta F = \frac{1}{m} 2\pi R \Delta z$$

d.h., die abgestrahlte Energie ist:

$$\begin{aligned} E_V &= \frac{1}{m} 2\pi R \Delta z \sigma T_V^4 \\ E_V &= \frac{n}{N} \sigma F_W T_W^4 \end{aligned}$$

und die Temperatur des Elementes:

$$T_V = \sqrt[4]{\frac{n}{N} m \frac{F_W}{2\pi R \Delta z} T_W^4}$$

14. Raumwinkelberechnung

Um den Prozentsatz der Lampenstrahlung auszurechnen, der im zweiten Brennpunkt - also am Ort der Probe - focussiert wird, ist der Raumwinkel Ω zu berechnen, in dem die von der Wendel allseitig abgestrahlte Energie noch auf den Ellipsoidspiegel trifft (siehe Abb.6.5.).

$$\Omega = 4\pi(1-F/R^2) \quad F = 2\pi Rh \quad F = \text{Kugeloberflächensegment}$$

Voller Raumwinkel 4π

14.1. Einfachellipsoid (Abb.6.1.)

Es werden 100% der Strahlung focussiert, d.h. $\Omega = 4\pi$

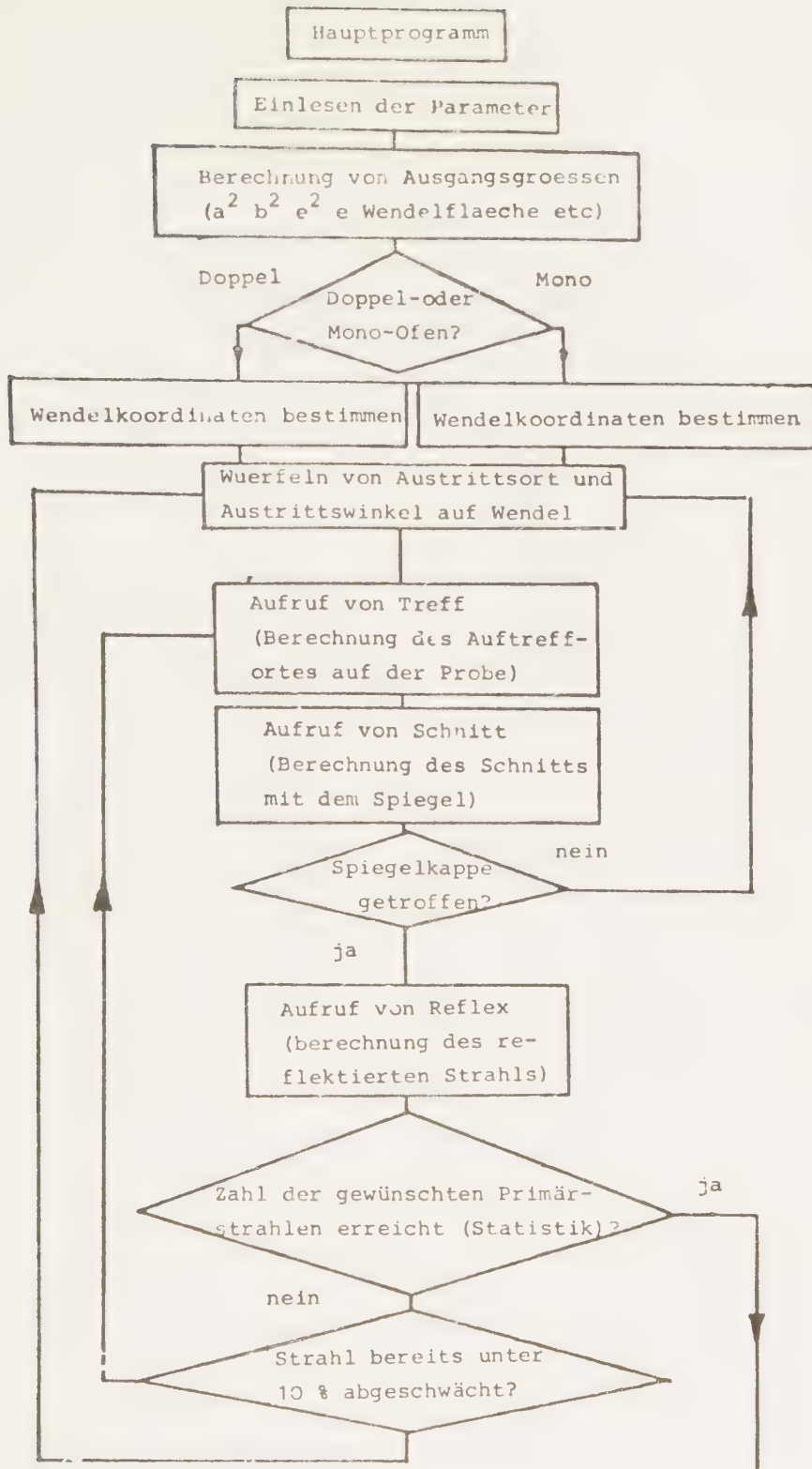
14.2. Doppelellipsoid (Abb.6.1.)

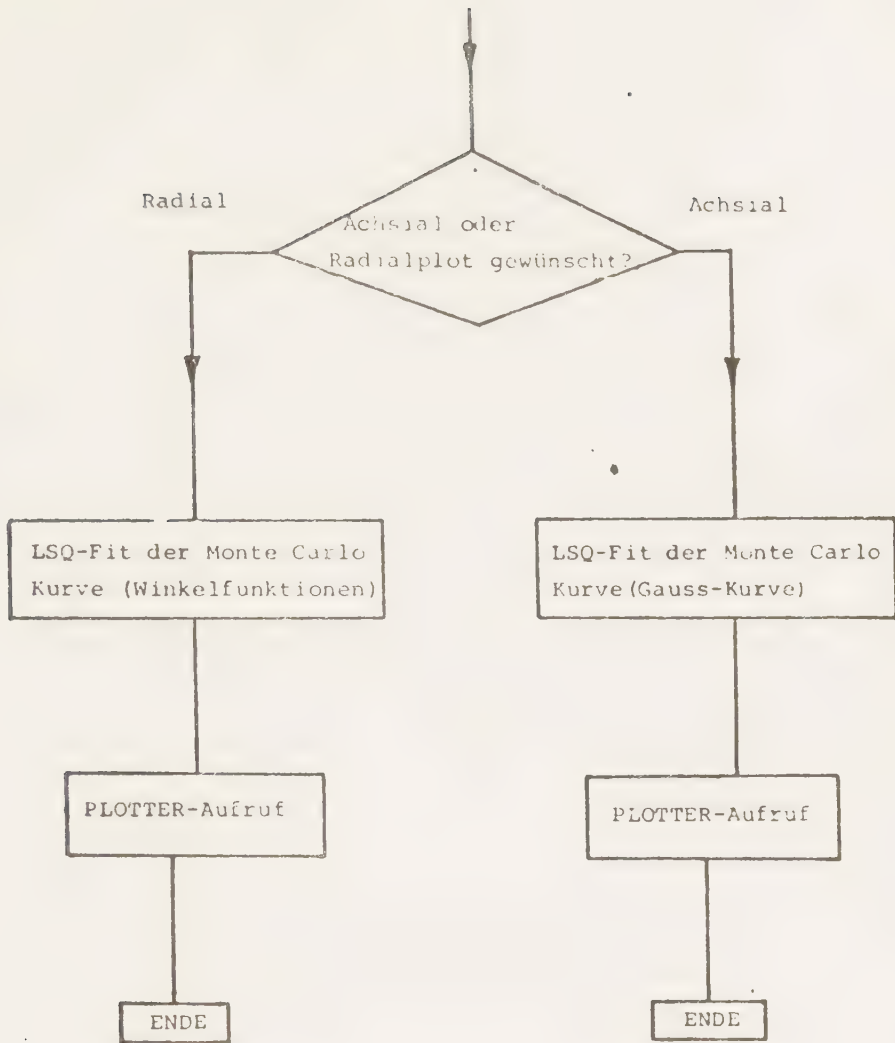
Aus einfachen geometrischen Rechnungen ergeben sich die in Abb.6-7 dargestellten Raumwinkel in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis der Ellipsoide (siehe auch Abb.6.6.).

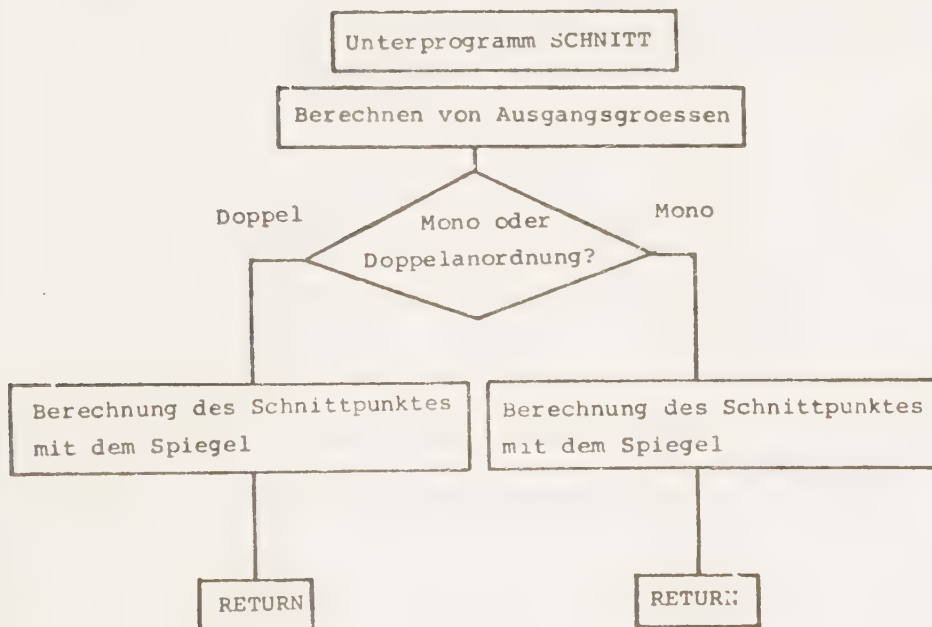
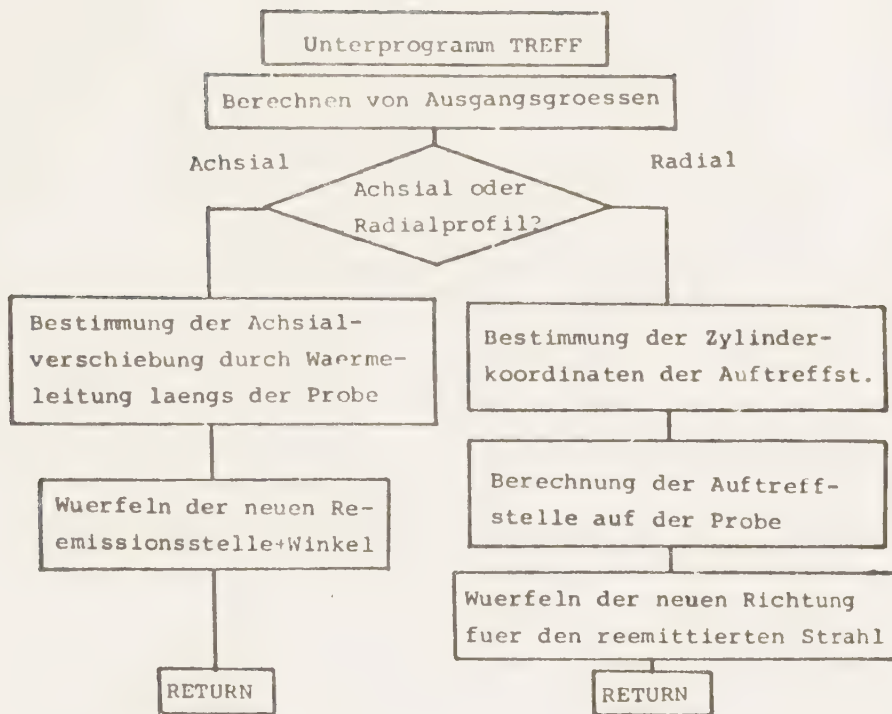
14.3. Mehrfachellipsoid (Abb.6.1.)

Bei 3-, 4- und Mehrfachellipsoiden ist eine einfache geometrische Berechnung der Raumwinkel nicht möglich. Es wurde hier die bei der Strahlungsdichteverteilung beschriebene Methode der "Photonen"-Emission aus dem Brennpunkt (punktförmige Quelle) des jeweiligen Ellipsoides gewählt. Der Prozentsatz der focussierten Strahlung ergibt sich aus der Anzahl der auf die verbleibende Fläche eines Teilellipsoides auftreffenden "Photonen" und der Gesamtzahl der Emittierten.

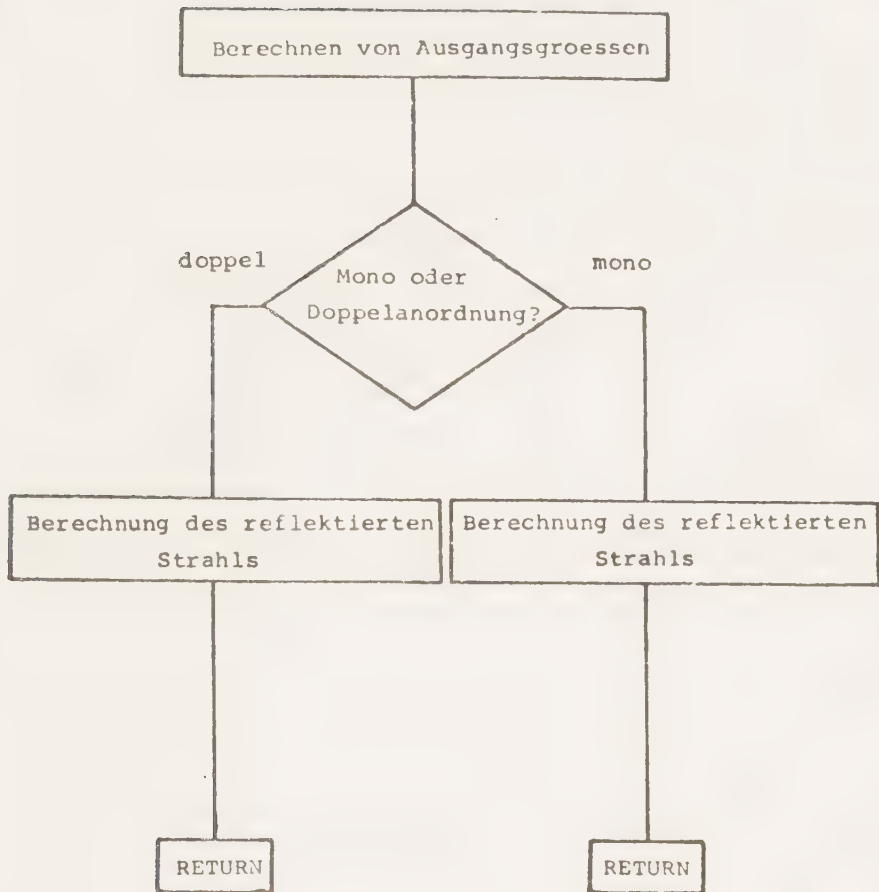
Für die Reflexionswahrscheinlichkeit an der Spiegelwand gilt jetzt stets $R = 1$. Mehrfachreflexionen sind ausgeschlossen.







Unterprogramm REFLEX



) .EL01

PROGRAMM ZUR BESTIMMUNG VON TEMPERATUR UND
STRAHLUNGSVERTEILUNG IN SPIEGELÖFEN AUS
ROTATIONSELLIPSOIDEN

ES KÖNNEN BERECHNET WERDEN:

1. DIE RADIALE STRAHLUNGSDICHTE AN DER
OBERFLÄCHE VON ZYLINDRISCHEN PROBEN
2. DIE ACHSIALE TEMPERATURVERTEILUNG LAENG
EINER ZYLINDRISCHEN PROBE UNTER BERUECK-
SICHTIGUNG EINES EINDIMENSIONALEN WAERME-
LEITMECHANISMUS

IN JEDEM FALL WIRD DIE ABSTRAHLUNG VON DER PROBE
ZURUECK IN DAS SPIEGELSYSTEM MIT BERUECKSICHTIGT

DIE BERECHNUNG ERFOLGT NACH EINEM MONTE CARLO-VERFAHREN

FOLGENDE PARAMETER GEHEN IN DIE RECHNUNG EIN:

- ANORDNUNG (EINFACH ODER DOPPELT)
- ELLIPSOID HALBACHSEN A , B
- SOCKELBOHRUNGSRADIUS R
- WENDELMASSE XW , YW , ZW
- REFLEKTIVITAET REF
- WENDELTEMPERATUR T
- PROBENDUERCHMESSER RR
- IANZ IST DIE ZAHL DER AUFRUFE FUER
DIE MONTE CARLO INTEGRATION

LOGICAL SINA , ACHS , FIRST

REAL ZA(100),ZR(100,26),P(100),P0(100),P1(100),AA(500)
REAL XARRAY(100),YARRAY(100)
INTEGER IBCAX(4),IBCAY(4),IBCRX(4),MONO,DOPPEL,RADIAL

COMMON /MODE/ SINA,ACHS

COMMON A,B,A2,B2,A2B2,E,E2,P1,P12,RP1,RR,SING,RN,ZNOR,ZO,
* B2A2,XMAX,QW,ZW,ZA,ZR,ITREFF,IFLAG,IPRIM

DATA RP1/0.0174532925/ P1/3.141592654/ P12/6.2831853/
DATA MONO/'MONO'/DOPPEL/'DOPPEL'/RADIAL/'RADIAL'/
DATA IBCAX/'ABSTAND VOM FOCUS IN MM'/
DATA IBCAY/'TEMPERATUR IN GRAD (K)'/
DATA NV,MXIT,INTEG/2,100,0/
DATA ACHSIA/'ACHSIA'/ IBCRX/'ZYLINDERWINKEL IN GRAD'/

FIRST = .TRUE.

SINA = .TRUE.

ACHS = .TRUE.

CALL COMPS(20.,20.,-1)

C---LESESCHLEIFE FUER MEHRFACHZEICHNUNGEN

2/7 CONTINUE

READ(5,10,END=999) IANORD , MOD

READ(5,101) A,B,RLE,R
 READ(5,101) XW,YW,ZW,SHIFT,TW
 READ(5,101) RR,QW,IANZ,FACT

101 FORMAT()
 CALL FACTOR(FACT)

IF (IANORD.EQ.DOPPEL) SINA = .FALSE.
 IF (MOD .EQ.RADIAL) ACHS = .FALSE.

A2 = A*A
 B2 = B*B
 E2 = A2 - B2
 E = SQRT(E2)

A2B2 = A2/B2
 B2A2 = 1./A2B2
 Z0 = B2/A

IZ0 = IFIX(Z0/1.5)

XMAX = (A/B)*SQRT(B2 - R*R) * SOCKKELBOHRUNG
 XW2 = XW/2. + SHIFT @ EVTL WENDEL DEFOCUSSIEREN

EY = -YW/2.
 EZ = -ZW/2.

F1 = ZW*XW

F3 = XW*YW

F4 = YW/2.

F5 = YW*ZW

F6 = ZW/2.

C---ZIELFELDER ZA UND ZR ZURUECKSETZEN

DO 288 J=1,100

ZA(J) = 0.

DO 288 K=1,26

288 ZR(J,K) = 0.

IANZ = 0.

FW = 2.*(F1 + F3 + F5)

RF = 1./FW

Z1 = F1*RF

Z2 = Z1 + Z1

Z3 = F3*RF + Z2 @ FLAECHENGEWICHTE

Z4 = F5*RF + Z3

Z5 = F5*RF + Z4

C---BEIM DOPPEL GIBT ES ZWEI WENDELN

IF (.NOT.SINA) FW = 2.*FW

EX1 = 2.*E

IF (SINA) EX1 = -E

IF (.NOT.SINA) IANZ = 2*IANZ

DO 1000 JKZ = 1,IANZ

IPRIM = 1

IF (SINA) GO TO 17

EX1 = (-1.)*EX1

C---ABWECHSELND LINKE UND RECHTE WENDEL

17 CONTINUE

EX = EX1 -XW2

RN = 1.

Q = RDM(U)

IF (Q.LE.Z1) GO TO 1

IF (Q.LE.Z2) GO TO 2

IF (Q.LE.Z3) GO TO 3 @ WELCHE FLAECHE???


```

IF(Q.LE.24) GO TO 4
IF(Q.LE.25) GO TO 5
GO TO 6

```

C
C

```

3 Z = F6
39 Q = RDM(0)
X = EX + XW*Q
Q = RDM(0)
Y = EY + YW*Q
GO TO 7

```

C
C

```

4 Z = -F6
GO TO 39

```

C
C

```

1 Y = -F4
11 Q = RDM(0)
Z = EZ + ZW*Q
Q = RDM(0)
X = EX + XW*Q
GO TO 7

```

C
C

```

2 Y = F4
GO TO 11 @ WUERFELN DES AUSTRITTSORTES

```

C
C

```

5 X = EX
51 Q = RDM(0)
Y = EY + YW*Q
Q = RDM(0)
Z = EZ + ZW*Q
GO TO 7

```

C
C

```

6 X = EX + XW
GO TO 51
7 CONTINUE

```

C

```

C---WUERFELN DES AUSTRITTSWINKELS
Q = RDM(0)
ALPHA = PI2*Q
Q = RDM(0)
GAMMA = PI2*Q
COSA = COS(ALPHA)
COSB = SIN(ALPHA)
COSC = COS(GAMMA)
SING = SIN(GAMMA) @ SING = GEWICHTSFAKTOR
COSA = COSA*SING @ FUER GLEICHVERTEILUNG
COSB = COSB*SING
SING = ABS(SING)
ANZ = ANZ + SING

```

C

```

111 CONTINUE

```

C

```

C---HIER WIRD JETZT DIE EIGENTLICHE ARBEIT GEMACHT
CALL TREFF(X,Y,Z,COSA,COSB,COSC)

```

C

```

CALL SCHNIT(X,Y,Z,COSA,COSB,COSC,XS,YS,ZS)

```

C

```

IF (IFLAG),1000, @ SOCKELBOHRUNG GETROFFEN
CALL REFLEX(XS,YS,ZS,COSA,COSB,COSC,QR1,QR2,QR3)

```


RN = RN+REF @ STRAHL VERNICHTET (VERLUSTE)
IF (RN.LE.0.1) GO TO 1000

COSA = QR1
COSB = QR2
COSC = QR3
X = XS
Y = YS
Z = ZS

GO TO 111

C---1ANZ MAL DIESES GESCHAEFT!!!

1000 CONTINUE

C---ENDE DER GROSSEN SCHLEIFE

C---GOTTLOB, DER REST IST GESCHENKT

C---WIE STEHTS MIT DER TEMPERATUR?

TW4 = TW**4

IF (ACHS) FA = PI2*RR*3. @ Z-ABSCHNITTE VON 3MM

IF (.NOT. ACHS) FA = PI2*RR*3./25. @ SEGMENTE VON 360/25 GRA

FZ = (FW*TW4)/(1ANZ*FA)

C---VERZWEIGUNG ACHSIAL ODER RADIAL

IF (ACHS) GO TO 700

C---RADIALVERTEILUNG GEWUENSCHT

IZ0 = IZ0/2 + 1

DO 600 I = 1,26

DO 600 J = IZ0, IZ0 @ UNTERGRENZE EVTL. NEU FESTSETZEN

600 ZR(I,J) = SQRT(SQRT(ZR(J,I)*FZ))

ZR(IZ0,26)=ZR(IZ0,1)

C---ZR ENTHAELT JETZT DIE ABSOLUTE TEMPERATUR

X = 0.

Y = 12.

DO 602 I = IZ0, IZ0

Y = Y + 6.

L = 1

ZMAX = 0.

ZMIN = 1.E20

IF (.Y.GT. 64.) GO TO 604

Y = 12.

X = X + 12.

604 CONTINUE

DO 601 J = 1,26

ZMAX = AMAX1(ZMAX,ZR(1,J))

ZMIN = AMIN1(ZMIN,ZR(1,J))

AA(L) = ZR(I,J)

AA(L+1) = (J-1)*.251327

601 L = L + 2

C---DIE STARTPARAMETER FUER DEN LSQ-FIT WERDEN ERRATEN

P(1) = ZMIN

P(2) = 0.

P(3) = ZMAX - ZMIN

P(4) = P(3)/2.

P0(1) = ZMAX

P0(2) = ZMAX


```

P0(3) = ZMAX
P0(4) = ZMAX
P1(1) = 0.
P1(2) = -ZMAX
P1(3) = -ZMAX
P1(4) = -ZMAX
CALL LSQINV(20,4,MAXIT,AA,P,P0,P1)
WRITE(6,15) A,B,XW,YW,ZW,TW,REF,Q,RR,(P(II),II=1,4)
15  FORMAT(1H1,25X,'ELLIPSOID MIT HALBACHSEN A =',F6.2,' B =',
*      1H0,25X,'WENDELGRÖSSE' ,X=',F6.2,' Y=',F6.2,' Z=',
*      1H0,25X,'WENDELTEMPERATUR' T=',F8.1,/
*      1H0,25X,'REFLEKTIVITÄT' REF=',F8.3,/
*      1H0,25X,'STABDURCHMESSER' R=',F8.3,/
*      1H0,25X,'PARAMETER DES FITS P(1) : ',/,( ))
C---MONTE-CARLO-KURVE IST JETZT GEGLETTET
DO 650 K = 1,26
  XARRAY(K) = AA(K*2)*57.2958
650  YARRAY(K) = AA(K*2-1)
  XARRAY(27) = 0.
  YARRAY(27) = ZMIN
  XARRAY(28) = 22.5
  YARRAY(28) = (ZMAX - ZMIN)/7.
  IF(.NOT.FIRST) GO TO 710
  CALL AXIS(2.,2.,1BCRX,-22,16.,0.,XARRAY(27),XARRAY(28))
  CALL AXIS(2.,2.,1BCAY,22,7.,90.,YARRAY(27),YARRAY(28))
  CALL PLOT(2.,2.,-3)
710  CONTINUE
  CALL FLINE(XARRAY,YARRAY,-26,1,4,INTEQ)
602  CONTINUE
C
C
C---DAS WÄRS, LETS GO
  FIRST = .FALSE.
  INTEQ = INTEQ + 1
  GO TO 277
C
700  CONTINUE
C
  IZ0 = IZ0 + 1
  DO 701 I = 1,IZ0
701  ZA(I) = SQRT(SQRT(ZA(I)*FZ))
C---ZA ENTHÄLT JETZT DIE ABSOLUTE TEMPERATUR
C
  Z0 = -Z0
  L = 1
  ZMAX = 0.
  ZMIN = 1.E20
  IZ1 = IZ0/2 + 1
C---STARTPARAMETER FUER LSQ-FIT ERRATEN
  P0(1) = 1500.
  P0(2) = 1000.
  P0(3) = 1000.
  P1(1) = 500.
  P1(2) = 100.
  P1(3) = 500.
C---LINKER UND RECHTER KURVENTEIL WERDEN GETRENNT GEFITTET
DO 702 J = 1,IZ1
  ZMAX = AMAX1(ZMAX,ZA(J))
  ZMIN = AMIN1(ZMIN,ZA(J))
  AA(L) = ZA(J)
  AA(L+1) = Z0
  Z0 = Z0 + 5.
702  L = L+2
  P(1) = ZMAX

```



```

P(2) = ZMAX
P(3) = ZMIN
CALL LSQ(NV, IZ1, 3, MX17, AA(1), P, P0, P1)
C WRITE(6, 15) A, B, XW, YW, ZW, TW, REF, Q, RR, (P(I), I=1, 3)
C---MONTL-CARLO-KURVE 1ST JETZT GEGLAETTET
ZMAX = 0.
ZMIN = 1.E20
DO 703 J = IZ1, IZ0
ZMAX = AMAX1(ZMAX, ZA(J))
ZMIN = AMIN1(ZMIN, ZA(J))
AA(L) = ZA(J)
AA(L+1) = Z0
Z0 = Z0 + 3.
703 L = L+2
C
IZ2 = 2+IZ1 -1
CALL LSQ(NV, IZ1, 3, MX17, AA(IZ2), P, P0, P1)
WRITE(6, 16) (P(I), I=1, 3)
16 FORMAT(26X,())
C
IPT1 = 2+IZ0 + 1
IPT2 = IPT1 + 2
AA(IPT1) = -Z0
AA(IPT1+1) = 0.
AA(IPT2) = Z0/8.
AA(IPT2+1) = (2600)/7.
C
IF(.NOT.FIRST) GO TO 711
CALL AXIS(2., 2., IBCAX, -23, 16., 0., AA(IPT1), AA(IPT2))
C
CALL AXIS(2., 2., IBCAY, 22, 7., 90., AA(IPT1+1), AA(IPT2+1))
CALL PLOT(2., 2., -3)
711 CONTINUE
C
DO 900 I = 1, IZ0
XARRAY(I) = AA(I+2)
900 YARRAY(I) = AA(I*2-1)
XARRAY(IZ0+1) = -Z0
YARRAY(IZ0+1) = 0.
XARRAY(IZ0+2) = Z0/8.
YARRAY(IZ0+2) = 2600./7.
CALL FLINE(XARRAY, YARRAY, -IZ0, 1, 4, INTEQ)
C
FIRST = .FALSE.
INTEQ = INTEQ + 1
GO TO 277
C
C---SCHLUSS FUER HEUTE
999 CALL PLOT(0., 0., 999)
STOP
END

```


SUBROUTINE SCHNITT(X1,Y1,Z1,Q1,Q2,Q3,XS,YS,ZS)

LOGICAL SINA,ACHS

REAL ZA(100),ZR(100,26)

COMMON /MODE/ SINA,ACHS

COMMON A,B1,A2,B2,A2B2,L,E2,PI,PI2,RP1,RR,SING,RN,ZNOR,ZO,

* B2A2,XMAX,QW,ZW,ZA,ZR,ITREFF,IFLAG,IPRIM

X12 = X1*X1

Y12 = Y1*Y1

Z12 = Z1*Z1

Q12 = Q1*Q1

Q22 = Q2*Q2

Q32 = Q3*Q3

IFLAG = 1

IF(SINA) GO TO 400

XMAX = XMAX + E

F = E

Q = Q2A2*Q12 + Q22 + Q32

S = F*F*B2A2*Q12 + Q22*X12 + Q32*X12

* -2.*Q1*X1*(Q2*Y1 + Q3*Z1) + Q12*(Y12 + Z12) - Q12*B2

QQ = -X1*(Q22 + Q32) + Q1*(Q2*Y1 + Q3*Z1)

FR = -F*Q2A2*Q12

QS4 = Q*S*4.

IF(ITREFF)200,200,

R = 2.*(FR + QQ)

SQR = R*R - QS4

IF(SQR.LT.0) GO TO 10

QR = SQRT(SQR)

10 AUFSUCHEN DES ZWEITEN SCHNITTS MIT ZIELZYLINDER

Q21 = Q2/Q1

Q31 = Q3/Q1

Q212 = Q21*Q21

QZ = 1. + Q212

RZ = 2.*(X1*Q212 - Y1*Q21)

SZ = X1*X1*Q212 + Y1*Y1 - 2.*Q21*X1*Y1 - RR*RR

SQ = RZ*RZ - 4.*QZ*SZ

IF(SQ.LT.0) GO TO 200

SQ = SQRT(SQ)

XQ = (RZ - SQ)/(2.*QZ)

IF(ABS(XQ-X1) . LE . 1.E-2) XQ = (RZ + SQ)/(2.*QZ)

IF(XQ - X1) . GT . 320

XS = (-R + QR)/(2.*Q)

GO TO 190

320 XS = (-R - QR)/(2.*Q)

190 IF(XS) ,101,101

R = 2.*(-FR + QQ)

SQR = R*R - QS4

IF(SQR.LT.0.) GO TO 10

QR = SQRT(SQR)

IF(XQ - X1) . GT . 330

XS = (-R + QR)/(2.*Q)

GO TO 101

330 XS = (-R - QR)/(2.*Q)

GO TO 101

200 CONTINUE


```

C
IF(X1.LL.0) FR = -FR
C
C STRAHL BEGINNT IN LINKER OFENHALFTE
C
20 R = (FR + QQ)*2.
   SQR = R*R - QS4
   IF(SQR.LT.0) GO TO 10
   QR = SQRT( SQR )
C
   IF(IPRIM)300,300,
C
C ES IST EIN PRIMAEERSTRAHL, LOESUNG ENTSPRECHEND VORZ(Q3)
C
   IF(Q3) 301,301,
   XS = (-R + QR)/(2.*Q)
   GO TO 310
301 XS = (-R - QR)/(2.*Q)
   GO TO 310
C
300 XS = (-R + QR)/(2.*Q)
   IF(ABS(XS-X1).LE.1.E-2) XS = (-R-QR)/(2.*Q)
C AUSTRIITSTURT ALS LOESUNG VERWERFEN
310 IF(X1) 100,100,
   IF(XS) 101,101
   R = (-FR + QQ)*2.
   SQR = R*R - QS4
   IF(SQR.LT.0) GO TO 10
   QR = SQRT( SQR )
   XS = (-R + QR)/(2.*Q)
   IF ( XS.GT.0) XS = (-R - QR)/(2.*Q)
   GO TO 101
C
C STRAHL VERLASST LINKE OFENHALFTE
100 IF(XS) 101,101,
   R = (-FR + QQ)*2.
   SQR = R*R - QS4
   IF(SQR.LT.0) GO TO 10
   QR = SQRT( SQR )
   XS = (-R + QR)/(2.*Q)
   IF( XS.LT.0) XS = (-R - QR)/(2.*Q)
   GO TO 101
C
C
101 IF(ABS(XS).GT.XMAX) GO TO 10 0 KAPPE GETROFFEN
   IF((X1-XS).LE.0) IFLAG = -1
   YS = (Q2/Q1)*(XS-X1) + Y1
   ZS = (Q3/Q1)*(XS-X1) + Z1
C
   IPRIM = 0
   RETURN
400 CONTINUE
C
Q = 1. + (A2B2*Q22 + A2B2*Q32)/Q12
R = 2.*(X1 + (A2B2*Q2*Y1 + A2B2*Q3*Z1)/Q1)
S = A2B2*Y12 + A2B2*Z12 - A2 + X12
SQR = R*R - 4.*Q*S
IF(SQR.LT.0) GO TO 10
QR = SQRT( SQR )
QX = -R
IF ( Q3 ) ,2
XS = (QX + QR)/(2.*Q)
IF(ABS(XS).LE.1.E-2) XS = (QX - QR)/(2.*Q)
GO TO 9

```



```
2 XS = ( QX - QR ) / ( 2.*Q)
  IF ( ABS(XS).LE.1.E-2) XS = (QX + QR)/(2.*Q)
9  CONTINUE
  YS = XS*Q2/Q1 + Y1
  ZS = XS*Q3/Q1 + Z1
  XS = XS + X1
  IF(XS.LE.-XMAX) GO TO 10
C
  IF((X1-XS).LE.0) IFLAG = -1
C  WRITE(6,99) XS,Y5,ZS
C 99  FORMAT()
  RETURN
10  IFLAG = 0
  RETURN
END
```


(1).ELRF

SUBROUTINE REFLEX (XS,YS,ZS,Q1,Q2,Q3,QR1,QR2,QR3)

LOGICAL SINA, ACHS

REAL ZA(100),ZR(100,26)

COMMON /MODE/ SINA, ACHS

COMMON A,B,A2,B2,A2B2,E,E2,PI,PI2,RPI,RR,SING,RN,ZNOR,ZO,
* B2A2,XMAX,QW,ZW,ZA,ZR,ITREFF,IFLAG,IPRIM

Q12 = Q1*Q1

Q22 = Q2*Q2

Q32 = Q3*Q3

XE = 1./SQRT(1. + (Q22 + Q32)/Q12)

XE = XE*FLOAT(IFLAG)

YE = XE*Q2/Q1

ZE = XE*Q3/Q1

IF(SINA) GO TO 30

F = E

IF(XS.LE.0) F = -E

XR = XS - F

XN = 1./SQRT(1. + (A2B2*A2B2*(YS*YS + ZS*ZS)/(XR*XR)))

IF(XS),10,10

IF(XS.GE.(-E)) XN = -XN

GO TO 11

10 IF(XS.GE.E) XN = -XN

11 CONTINUE

Q = (A2*XN)/(B2*XR)

GO TO 20

30 CONTINUE

XN = 1./SQRT(1. + (A2B2*A2B2*(YS*YS + ZS*ZS)/(XS*XS)))

IF(XS.GT.0) XN = -XN

Q = (A2*XN)/(B2*XS)

20 YN = YS*Q

ZN = ZS*Q

COSPSI = (XE*XN + YE*YN + ZE*ZN)

COSPSI = ABS(COSPSI)

IF(COSPSI.LE.1.E-8) COSPSI = 1.E-8

XEN = XE/COSPSI

YEN = YE/COSPSI

ZEN = ZE/COSPSI

QR1 = (2.*XN - XEN)*COSPSI

QR2 = (2.*YN - YEN)*COSPSI

QR3 = (2.*ZN - ZEN)*COSPSI

RETURN

END

SUBROUTINE TREFF(XZ,YZ,ZZ,Q1,Q2,Q3)

C
C WIE DER NAME VERMUTEN LAESST WIRD HIER DIE AUFTREFFSTELLE
C DES PHOTONS VON XZ,YZ,ZZ MIT RICHTUNG Q1,Q2,Q3 AUF DER
C OBERFLÄCHE EINER ZYLINDRISCHEN PROBE BERECHNET
C WIRD NUR EINE ACHSIALVERTEILUNG GEWÜNSCHT, WIRD IN EINE
C ZUFÄLLIGE RICHTUNG REEMITTIERT, ZUR SIMULIERUNG EINER
C ACHSIALEN WÄRMELEITUNG WIRD DABEI EINE ACHSIALE VER-
C SCHIEBUNG $DZ = (-QW * A \log(G))$ BESTIMMT
C JE NACH ANORDNUNG (MONO ODER DOPPEL) VERSCHIEBT SICH
C DIE KOORDINATE DES ZYLINDERMITTELPUNKTS

REAL ZA(100),ZR(100,26)
LOGICAL SINA, ACHS

COMMON /MODE/ SINA, ACHS
COMMON A,B,A2,B2,A2B2,E,E2,PI,P12,RP1,RR,SING,RN,ZHOR,ZO,
* B2A2,XMAX,QW,ZW,ZA,ZR,ITREFF,IFLAG,IPR1M

ITREFF = 0

Q21 = Q2/Q1

Q31 = Q3/Q1

Q212 = Q21*Q21

XX = XZ IN BEI EINSATZ IM MONOEI *XZ - E*

IF(SINA) XX = XZ - E

Q = 1. + Q212

R = 2.*(XX*Q212 - Q21*YZ)

S = XX*XX*Q212 + YZ*YZ - 2.*Q21*XX*YZ - RR*RR

SQ = R*R - 4.*Q*S

IF(SQ.LT.0) GO TO 10

SQ = SQRT(SQ)

X1 = (R - SQ)/(2.*Q)

X2 = (R + SQ)/(2.*Q)

C DIE LOESUNG DIE DEM KUERZEREN WEG ENTSPRICHT WIRD GENOMMEN

R1 = ABS(XX - X1)

R2 = ABS(XX - X2)

IF(R1 - R2),110,110

XS = X1

GO TO 112

110 XS = X2

112 CONTINUE

YS = Q21*(XS-XX) + YZ

ZS = Q31*(XS-XX) + ZZ

IF(ABS(ZS).GT.ZO) GO TO 10

C WUERFELN EINES NEUEN AUSTRITTS

XZ = XS IN BEI EINSATZ IM MONOEI *XS + E*

IF(SINA) XZ = XS + E

YZ = YS

ZZ = ZS

CC

IF(ACHS) GO TO 222

C BESTIMMEN DES WINKELS RHO (ZYLINDERKOORDINATE)

ARG = ABS(XS)/RR

IF(ABS(ARG).GT.1.) ARG = 1.

IF(XS),100,100

IF(YS),101,101

RHO = PI + ACOS(ARG)


```

      GO TO 200
101  RHO = PI - ACOS(ARG)
      GO TO 200
100  IF(YS),102,102
      RHO = PI2 - ACOS(ARG)
      GO TO 200
102  RHO = ACOS(ARG)
200  CONTINUE

```

C

```

      IRHO = (RHO/PI2)*25 + 1.
      IF(IRHO.GE.26) IRHO = 1
      IF(ABS(ZS).GT.20) GO TO 10
      IZ = (ZS + 20)/3. + 1.
      ZR(IZ,IRHO) = ZR(IZ,IRHO) + RN*SING

```

C

```

      Q = RDM(U)
      ALPHA = PI2*Q
      Q = RDM(U)
      GAMMA = ACOS(1.-2.*Q)
      SNG = SIN(GAMMA)
      Q1 = COS(ALPHA)*SNG
      Q2 = SIN(ALPHA)*SNG
      Q3 = COS(GAMMA)
      ITREEF = 1

```

10 RETURN

C

222 CONTINUE

```

      Q = RDM(U)
      RHO = Q*PI2
      X = RR*COS(RHO)
      Y = RR*SIN(RHO)
      Q = RDM(U)
      IF(Q.EQ.0) GO TO 10
      DZ = SQRT(-QW*ALOG(Q))

```

C

WAERMELEITUNG (LINEAR)

```

      Q = RDM(U)
      IF(Q.GT.0.5) DZ = -DZ
      Z = ZS + DZ
      IF(ABS(Z).GT.20) GO TO 10
      Q = RDM(U)
      ALPHA = RHO + (Q-0.5)*PI
      Q = RDM(U)
      GAMMA = 2.*ACOS(1.-Q)
      SNG = SIN(GAMMA)
      Q1 = COS(ALPHA)*SNG
      Q2 = SIN(ALPHA)*SNG
      Q3 = COS(GAMMA)
      IZ = (ZS + 20)/3. + 1.
      ZA(IZ) = ZA(IZ) + RN*SING
      RETURN
      END

```


(1).ELSO

```

SUBROUTINE LSO(NV,NC,NP,MXIT,A,P,P0,P1)
DIMENSION A(500),P(100),P0(100),P1(100)
LOGICAL SINA,ACHS
COMMON /MODE/ SINA,ACHS

```

C

TOL=0.001

EPS=0.001

NP1=NP+1

L1=1+NV+NC

ND=1

C

CALL MINIZ(A,A(L1),P,NV,NC,NP1,TOL,EPS,ND,MXIT,P1,P0)

RETURN

END

PR2


```
1 SUBROUTINE FUNA(F,D,P,X)
2 REAL D(3),P(3),X(2)
3 F = P(1)*EXP(-(X(2)**2)/P(2)) + P(3)
4 D(1) = EXP(-(X(2)**2)/P(2))
5 D(2) = (P(1)*(X(2)**2)/(P(2)**2))*EXP(-(X(2)**2)/P(2))
6 D(3) = 1.
7 RETURN
8 END
```


Literaturliste

- /1/ H. Benda, Siemens AG München
Studie über Möglichkeiten der Verbesserung von
Siliziumkristallen zur Erweiterung ihres Einsatzes
Studie BMFT, DK: 546.28.05:621.382.2/.3
- /2/ H. Weiß
J. Appl. Phys. Suppl. 32 (1961) 2064
- /3/ E. Jakeman, D. T. J. Hurle
Thermal Oscillations and Their Effect on
Solidification Processes
Phys. in Technolgy
- /4/ K. M. Kim, A. F. Witt and H. C. Gatos
J. Electrochem. Soc. 119 No. 9 (1972) 1218
- /5/ J. R. Carruthers and J. Pavilonis
J. Appl. Phys. 39, 5814 (1968)
- /6/ H. Wenzl , K. Mika, H. Müller-Krumbhaar, W. Uelhoff
"Kristallzucht im Weltraum"
Berichte der KFA Julich Nr. 1182 (1975)
- /7/ A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteiger,
M. C. Lavine, C. J. Hermann
J. Eletrochem. Soc. 122 (1975) 276 - 283
- /8/ R. Ueda und J. B. Mullin editors
Crystal Growth and Characterization
North Holland Amsterdam 1974
- /9/ Pfann W. G. Zone Melting Wiley N. Y. 1958
- /10/ H. Heywang
Zur Stabilität senkrechter Schmelzzonen
Z. Naturforschung 11a (195) 238 - 243

- /11/ Rayleigh
Phil. Mag. Series 6, 32 (1916) 531 - 546
- /12/ J. R. Carruthers and M. Grasso
J. Appl. Phys. 43 (1972) 436 - 445
- /13/ C. E. Chang, W. R. Wilcox
J. Crystal Growth 28 (1975) 8 - 12
- /14/ H. Kölker Vorstudie BMFT O1 QV 166-AKSNA-SLN 7751-B28
- /15/ III Space Processing Symposium, Skylab Results
Huntsville, Alabama 1974
- /16/ P. Buck, R. Nitsche to be published
- /17/ A. Eyer, Dissertation in Arbeit
- /18/ CHU, B. T. Phys. Fluids, Vol. 2 pp 473 - 484 (1959)
- /19/ Chun, C. H.
Einfluß elektromagnetischer Kräfte auf Strömungs-
vorgänge in Schmelzen BMFT DK 538.6; 548.2 (1976)
- /20/ Landau, L. D. Lifschitz, E. M.
Lehrbuch der theoretischen Physik Bd. 6
Akademie-Verlag Berlin (1974)
- /21/ W. Keller
J. Cryst. Growth 36 (1976) 215 - 231
- /22/ J. Burtscher
Proceedings of the European Summer School
July 8 - 12 1974 Bad Boll
Sponsored by European Physical Soc.
- /23/
- /24/ Spacelab Nutzungsvorschläge des BMFT 1975
- /25/ QV-02-12

- /29/ K. Kitazawa, K. Nagashima, T. Mizutani, K. Fueki and
T. Mikaibo
J. Crystal Growth 39 (1977) No. 2 211 - 216
- /30/ F. V. Wald and R. O. Bell
Cryst. Growth 30 (1975) 29 - 36
- /31/ S. Chandrasekhar
"Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability"
Clarendon Press, Oxford, 1961
- /32/ D.T.J. Hurle
J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 39
- /33/ M.M.Faktor and J. Garrett
"Growth of Crystals from the Vapour"
Chapman and Hall, London, 1974
- /34/ M. Aven and J.S. Prener (Editors)
"Physics and Chemistry of II - VI Compounds"
North Holland, Amsterdam, 1967
- /35/ G.S. Zhdanov
C.R. Acad. Sci. UrSS 48 (1945) 39
- /36/ P. Goldfinger and M. Jeunehomme
Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2851
- /37/ J. Barin, O. Knacke
"Thermochemical Properties of Inorganic Substances"
Springer, Berlin 1973
- /38/ D.C. Reynolds and S.J. Czyzak
Phys. Rev. 79 (1950) 543
- /39/ R. Nitsche
J. Phys. Chem. Solids 17 (1960) 163
- /40/ E. Lendvay
J. Cryst. Growth 10 (1971) 77

- /41/ H. Hartmann
Kristall und Technik 9 (1974) 743
- /42/ P.N. Dangel and B.J. Wuensch
J. Cryst. Growth 19 (1973) 1
- /43/ K.M. Kim, A.F. Witt and H.C. Gatos
J. Electrochem. Soc. 119 No. 9 (1972) 1218
- /44/ Hirschfelder, Curtis and Bird
"Molecular Theory of Liquids and Gases"
John Wiley Sons 1964
- /45/ H.H. Woodbury in 8
- /46/ F.C. Frank
Phil. Mag. 42 (1951) 1014
- /47/ W.L. Roth
Acta. Cryst. 13 (1960) 1064
- /48/ H. Schaefer
"Chemische Transportreaktionen"
Verlag Chemie, Weinheim, 1962
- /49/ R. Nitsche
Fortschr. Miner. 44, 2 (1967) 231
- /50/ J.H.E. Jeffes
J. Cryst. Growth 3, 4 (1968) 13
- /51/ D.W.G. Ballentyne, I.M. Rouse and E.A.D. White
J. Cryst. Growth 34 (1976) 49
- /52/ B.J. Nöläng and M.W. Richardson
J. Cryst. Growth 34 (1976) 198
- /53/ G. Damköhler and R. Edse
Z. Elektrochem. 49 (1943) 178

- /54/ F. van Zeggeren and S.H. Storey
"The Computation of Chemical Equilibria"
Cambridge University Press 1970
- /55/ W.B. White, S.M. Johnson and G.B. Dantzig
J. Chem. Phys. 28 (1958) 751
- /56/ G. Ericsson
Acta. Chem. Scand. 25 (1971) 2651
- /57/ G. Ericsson and E. Rosen
Chem. Scr. 4 (1973) 193
- /58/ D.R. Stull
JANAF Thermochemical Tables
PB 168 370 + supplements I (1966), II (1967) and III (1968)
- /59/ J. Stefan
Annalen der Physik und Chemie 17, 550 (1890)
- /60/ Th. Baumann
Diplom-Arbeit, Freiburg 1978
- /61/ Kuniya
private communication 1977
- /62/ Faktor, M.M., Garrett, I., and Heckingbottom, R.
J. Chem. Soc. A (1970) 2657



